

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ



ΚΑΤΣΙΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

Μηχανικός Επιστήμης Υλικών

**“Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Προχωρημένων
Νανοδομών Άνθρακα με Πολυμερή”**

Διδακτορική Διατριβή

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ



ΚΑΤΣΙΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

Μηχανικός Επιστήμης Υλικών

**“Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Προχωρημένων
Νανοδομών Άνθρακα με Πολυμερή”**

Διδακτορική Διατριβή

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Σχολής Επιστημών & Τεχνολογιών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, άρθρο 202, παράγραφος 2».

Ημερομηνία αίτησης της/του κ. Δημήτριου Κατσιγιαννόπουλου: 24/03/2009

Ημερομηνία ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 06/04/2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλη

Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 06/04/2009

«Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Προχωρημένων Νανοδομών Άνθρακα με Πολυμερή»

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ :

Κοσμάς Μάριος, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Καρακασίδης Μιχαήλ, Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μπέλτσιος Κωνσταντίνος, Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Αυγερόπουλος Απόστολος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Γουρνής Δημήτριος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Ζαφειρόπουλος Νικόλαος, Επίκουρος Καθηγητής, , Τ.Μ.Ε.Υ., Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Σακελλαρίου Γεώργιος, Λέκτορας, Τμήμα Χημείας, Ε.Κ.Π.Α.

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «ΑΡΙΣΤΑ» στις 12/07/2013



Η Γραμματέας του Τμήματος

Ξανθή Τσικουζόγλου

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (Τ.Μ.Ε.Υ.) κ. Αυγερόπουλο Απόστολο και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ζαφειρόπουλο Νικόλαο, του Τ.Μ.Ε.Υ. για την ανάθεση αυτής της εργασίας, τη συνεργασία, την καθοδήγηση και την υποστήριξη που μου παρείχαν καθ' όλα τα χρόνια παραμονής μου στο Εργαστήριο Πολυμερικών Υλικών του Τ.Μ.Ε.Υ. Τους ευχαριστώ για τον χρόνο που αναλώσανε για την καθοδήγηση στην έρευνά μου καθώς και για όλες τις στιγμές που περάσαμε όλα αυτά τα χρόνια στο εργαστήριο. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Αυγερόπουλο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με τη συμμετοχή μου ως έμμισθος ερευνητής στο ερευνητικό πρόγραμμα με τίτλο: “Στρατηγικοί Περιορισμοί Νανοσωλήνων Άνθρακα Προς Ανάπτυξη Καινοτόμων Σύνθετων Πολυμερικού Υποστρώματος” που ανήκει στην κατηγορία, FP7-NMP-2007-LARGE-1, Proposal №: CP-IP 213939-1 με ακρωνύμιο: “POCO”. Πραγματικά η χρηματοδότηση μέσω του προγράμματος ήταν καταλυτική ούτως ώστε να ανταπεξέλθω στην ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής καθώς και για τις ατελείωτες ώρες που ανάλωσε για την λήψη των εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης καθώς και για την μικροτόμιση των δειγμάτων. Παράλληλα μέσω του ίδιου προγράμματος μου δόθηκε η ευκαιρία να επισκεφθώ το Τμήμα Χημικών Μηχανικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Χώρας των Βάσκων στο Πολυτεχνείο του Σαν Σεμπαστιάν, Ισπανία. Μου δόθηκε έτσι η δυνατότητα να συνεργαστώ με τον εκκλιπόντα Καθηγητή του ίδιου Τμήματος κ. Iñaki Mondragon καθώς, τον Αναπληρωτή Καθηγητή Galder Kortaberria και το πρώην μέλος του Εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών και Μεταδιδάκτορα πλέον του ανωτέρω Τμήματος Δρ. Νικόλαο Πολιτάκο. Τους ευχαριστώ θερμά για τις γνώσεις που μου παρείχαν καθώς και για την άριστη συνεργασία και φιλοξενία.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τ.Μ.Ε.Υ. κ. Γουρνή Δημήτριο μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής μου για την βοήθειά του στην κατανόηση των νανοδομών άνθρακα καθώς και σε όποια δυσκολία προέκυπτε όλα αυτά τα χρόνια. Ευχαριστώ πολύ τους κ.κ. Κοσμά Μάριο, Καθηγητή του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Μπέλτσιο Κωνσταντίνο, Καθηγητή του Τ.Μ.Ε.Υ. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Καρακασίδη Μιχαήλ, Καθηγητή του Τ.Μ.Ε.Υ. του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και Σακελλαρίου Γεώργιο, Λέκτορα του Τμήματος Χημείας, Ε.Κ.Π.Α. που μου έκαναν την τιμή να είναι μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Μεταδιδακτορική Ερευνήτρια Δρ. Γρανά Εντυχία, του Εργαστηρίου Χημείας Οργανικών Πολυμερών (LCPO-UMR5629, IPB, ENSCBP), του Πανεπιστημίου του Μπορντό, Γαλλία, πρώην μέλος του Εργαστηρίου

Πολυμερικών Υλικών του Τ.Μ.Ε.Υ. για την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε, καθώς επίσης και για την κατανόηση, την υποστήριξη και τη βοήθειά της σε όλα τα στάδια της παρούσας εργασίας. Την ευχαριστώ που βρίσκεται δίπλα μου σε όλες τις εύκολες άλλα και τις δύσκολες στιγμές όλα αυτά τα χρόνια.

Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Δρ. Βασιλόπουλο Κωνσταντίνο, Μεταδιδάκτορα του Τ.Μ.Ε.Υ. για την λήψη των φασμάτων Raman, την Υποψήφια Διδάκτορα του Τ.Μ.Ε.Υ. κ. Διαμάντη Ευμορφία για την σύνθεση των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου καθώς και τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Τ.Μ.Ε.Υ. κ. Σιώζιο Αναστάσιο για τη βοήθειά του στην διεξαγωγή των πειραμάτων XRD.

Ευχαριστώ το Κέντρο Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Δ.Ε.Υ.Ε.Π.Ι. για την παροχή της οργανολογίας καθώς και τον Υποψήφιο Διδάκτορα του Τ.Μ.Ε.Υ. και μέλος του Εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών κ. Ντέτσικα Κωνσταντίνο για τη λήψη των φασμάτων.

Ευχαριστώ την Ευρωπαϊκή Ένωση για τη χρηματοδότηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής μέσω του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο: “Στρατηγικοί Περιορισμοί Νανოსωλήνων Άνθρακα Προς Ανάπτυξη Καινοτόμων Σύνθετων Πολυμερικού Υποστρώματος” που ανήκει στην κατηγορία, FP7-NMP-2007-LARGE-1, Proposal №: CP-IP 213939-1 με ακρωνύμιο: “POCO”.

Ευχαριστώ όλους τους συναδέλφους του Εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών του Τ.Μ.Ε.Υ., παλιούς αλλά και τωρινούς, για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε όλα αυτά τα χρόνια στο εργαστήριο και για την αμέριστη βοήθειά τους όποτε την χρειάστηκα. Η ανάμνηση των στιγμών που περάσαμε μαζί θα με συντροφεύει για πάντα.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου για τη συμπαράσταση και την υποστήριξή τους, ηθική και οικονομική, για όλα τα χρόνια των σπουδών μου. Πραγματικά θυσιάσαν πολλά για να καταφέρω να ολοκληρώσω τα όνειρά μου.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	7
1.1. Εισαγωγή	7
1.2. Σκοπός της παρούσας διδακτορικής έρευνας	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	12
Θεωρητικό Μέρος	12
2.1. Νανοςωλήνες Άνθρακα	12
2.1.1. Εισαγωγή	12
2.1.2. Σύνθεση Νανοςωλήνων Άνθρακα (CNTs)	13
2.1.2.1. Ηλεκτρική Εκκένωση Τόξου	14
2.1.2.2. Θερμική Αποσύνθεση Μέσω Λείζερ	15
2.1.2.3. Χημική Εναπόθεση Ατμών	16
2.1.2.4. Η Τεχνική Sol-Gel	17
2.1.2.5. Μεταλλική Κατάλυση σε Αέρια Φάση	18
2.1.3. Ιδιότητες Νανοςωλήνων Άνθρακα	19
2.1.3.1. Ηλεκτρικές Ιδιότητες	19
2.1.3.2. Μηχανικές Ιδιότητες	20
2.1.3.3. Θερμικές Ιδιότητες	20
2.2. Γραφένια – Τροποποιημένα Γραφένια	21
2.2.2. Σύνθεση Γραφενίων – Τροποποιημένων Γραφενίων	22
2.2.2.1. Μικρομηχανικές Μέθοδοι Απόξεσης Γραφίτη ^{43,44,45,46}	22
2.2.2.2. Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) - Ενισχυμένη με Πλάσμα Χημική Εναπόθεση Ατμών (PECVD)	23
2.2.2.3. Θερμική Αποσύνθεση Καρβιδίου του Πυριτίου (SiC)	26
2.2.2.4. Χημικές Μέθοδοι	27
2.2.2.5. Σύνθεση Οξειδίων του Γραφενίου	28
2.2.3. Ιδιότητες Γραφενίων	29
2.2.3.1. Ηλεκτρικές – Οπτικές Ιδιότητες	29
2.2.3.2. Μηχανικές Ιδιότητες	30

2.3. Σύνθετα Πολυμερών με Νανοδομές Άνθρακα	30
2.3.1. Εισαγωγή	30
2.3.2. Σύνθετα Πολυμερών με Νανοσωλήνες Άνθρακα	31
2.3.2.1 Σύνθετα που Προκύπτουν Από Απλή Ανάμιξη Μεταξύ Πληρωτικού Υλικού και Πολυμερικής Μήτρας – Μίγματα	31
2.3.2 Σύνθετα που Προκύπτουν Μέσω Χημικού Δεσμού Μεταξύ Πληρωτικού Υλικού και Πολυμερικής Μήτρας.....	32
2.3.2.1 “Εμβολιασμός Από”	32
2.3.2.2 “Εμβολιασμός Προς”	34
2.3.3. Σύνθετα Πολυμερών με Γραφένια / Τροποποιημένα Γραφένια.....	35
2.3.3.1 Σύνθετα που Προκύπτουν από Απλή Ανάμιξη Πληρωτικού Υλικού και Πολυμερικής Μήτρας – Μίγματα	35
2.3.3.2. Σύνθετα που Προκύπτουν Μέσω Χημικού Δεσμού Μεταξύ Πληρωτικού Υλικού και Πολυμερικής Μήτρας.....	36
2.3.3.2.1. “Εμβολιασμός Από”	36
2.3.3.2.2. “Εμβολιασμός Προς”	37
2.3.4. Προηγμένες Ιδιότητες Σύνθετων Πολυμερών με Νανοδομές Άνθρακα	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	40
Μοριακός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός.....	40
3.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC).....	40
3.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR).....	42
3.3. Φασματοσκοπία Raman	45
3.4. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹ H-NMR)	48
3.5. Θερμική σταθμική Ανάλυση (TGA)	50
3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	52
3.7. Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4.....	59
Πειραματικό Μέρος.....	59
4.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός.....	59
4.1.1. Εισαγωγή	59

4.1.2. Τεχνική Υψηλού Κενού	61
4.2. Αραίωση Απαρχητή.....	63
4.3. Καθαρισμός Διαλυτών	64
4.3.1. Καθαρισμός Βενζολίου (Benzene, C ₆ H ₆).....	64
4.3.2. Καθαρισμός n-Εξανίου (n-Hexane, C ₆ H ₁₄)	65
4.3.3. Καθαρισμός Πυριδίνης (Py, C ₅ H ₅ N).....	66
4.4. Καθαρισμός Μέσων Τερματισμού	66
4.4.1. Καθαρισμός Μεθανόλης (MeOH).....	66
4.5. Καθαρισμός Μονομερών	67
4.5.1. Καθαρισμός Στυρενίου (St, C ₈ H ₈).....	67
4.5.2. Καθαρισμός Ισοπρενίου (Is, C ₅ H ₈).....	68
4.6. Καθαρισμός και Αραίωση Αντιδραστηρίων	68
4.6.1. Καθαρισμός – αραίωση αιθυλενοξειδίου (EO, C ₂ H ₄ O)	68
4.7. Σύνθεση – Καθαρισμός Νανοδομών Άνθρακα	69
4.7.1. Καθαρισμός Νανοςωλήνων Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος (MWCNTs).....	69
4.7.2. Σύνθεση Χημικά Τροποποιημένων Γραφενίων (CMGs)	70
4.8. Σύνθεση Διδραστικού Απαρχητή (1,3-Phenylene)bis(3-methyl-1-phenylpentylidene (DLI).....	71
4.9. Διαδικασία Σχηματισμού Σύνθετων με την Μέθοδο “Εμβολιασμός Προς”	74
4.9.1. Σύνθετα Συμπολυμερών με Νανοςωλήνες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος....	74
4.9.2. Σύνθετα Πολυμερών με Χημικά Τροποποιημένα Οξείδια Γραφενίου.....	77
4.9.2.1. Σύνθεση Πολυμερών με υδροξυλιωμένα άκρα	77
4.9.2.2. Σχηματισμός Σύνθετων Υδροξυλιωμένων Πολυμερών με Χημικά Τροποποιημένα Οξείδια Γραφενίων.....	82
4.10. Πίνακες Παρουσίασης Επιτυχών Δειγμάτων	83
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.....	85
Ανάλυση Αποτελεσμάτων.....	85
5.1. Προσδιορισμός Μέσων Μοριακών Βαρών και Κατανομών Μοριακών Βαρών (I) με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών	85

5.2. Ταυτοποίηση Πολυμερών Μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$)	93
5.3. Ταυτοποίηση Πολυμερών Μέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR).....	101
5.3. Ταυτοποίηση Μέσω Φασματοσκοπίας Raman	104
5.4. Θερμική Σταθμική Ανάλυση (TGA)	116
5.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)	131
5.7. Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	145
5.8. Οπτική Παρατήρηση Διαλυτότητας	148
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	151
Συμπεράσματα.....	151
Περίληψη	154
Abstract	156
Βιβλιογραφία	158
Βιογραφικό	164

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. Εισαγωγή

Η ανάγκη για συνδυασμό ιδιοτήτων από διαφορετικές κατηγορίες υλικών εμφανίζεται από την αρχαιότητα με τα πρώτα σύνθετα υλικά να εξελίσσονται χιλιετίες πριν την εποχή μας. Δομικά υλικά που συνδυάζαν λάσπη και άχυρα μπορούν να θεωρηθούν σύνθετα υλικά, τύπου μίγματος (blends), όπου οι διακριτές φάσεις του σύνθετου υλικού αναμιγνύονται χωρίς να αντιδρούν μεταξύ τους. Με την πάροδο των χρόνων τα σύνθετα υλικά κατέχουν πρωταρχικό ρόλο στην τεχνολογία και σύνθετα χωρίς χημικό δεσμό μεταξύ πληρωτικού υλικού και μήτρας (blends) προέκυψαν για πάρα πολλούς συνδυασμούς υλικών. Η εισαγωγή στην νανο-εποχή, όπου έγινε αντιληπτό πως τα υλικά στην νανο-κλίμακα παρουσιάζουν πολλές φορές εντελώς διαφορετικές ιδιότητες από ότι στην μακρο-κλίμακα είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση νέων σύνθετων υλικών όπου το πληρωτικό υλικό εμφανίζει νανοδιαστάσεις, προσπαθώντας να προσδώσει στο τελικό σύνθετο μέρος των μοναδικών ιδιοτήτων του. Στα σύνθετα αυτά υλικά το υλικό της μήτρας (κύριο υλικό) βρίσκεται στην μακρο-κλίμακα ενώ το πληρωτικό ή τα πληρωτικά υλικά εμφανίζουν νανοδιαστάσεις ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$).

Η εξέλιξη των σύνθετων υλικών προήλθε από την ανάγκη να συνδυαστούν οι ιδιότητες διαφορετικών υλικών σε ένα. Τα νανοςύνθετα αποτελούν σημαντικό κομμάτι των σύνθετων υλικών διότι μπορούν και συνδυάζουν τις μοναδικές ιδιότητες που παρουσιάζουν κάποια υλικά στη νανοκλίμακα. Στην περίπτωση των πολυμερών η κατασκευή σύνθετων υλικών με νανοδομές άνθρακα (νανοσωλήνες, ίνες, φύλλα γραφενίου, φουλερένια) αποτελεί πρόκληση αφού ο μεγάλος στόχος είναι να παρασκευαστούν σύνθετα όπου η πολυμερική μήτρα και το πληρωτικό υλικό (νανοδομές άνθρακα) να συνδέονται με χημικό δεσμό.

Στην παρούσα εργασία παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν σύνθετα όπου μήτρα ήταν ομοπολυμερή [PS:πολυστυρένιο, PI:πολυ(ισοπρένιο)] ή συμπολυμερή [δυσυσταδικά του τύπου A-b-B όπου A:PS και B:PI] και πληρωτικό υλικό νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (MWCNTs) βιομηχανικής κλίμακας σύνθεσης ή χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου (CMG). Τα ομοπολυμερή/συμπολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες συντέθηκαν όλα με την μέθοδο του ανιοντικού πολυμερισμού σε γραμμές υψηλού κενού με αποτέλεσμα να προκύπτουν πολύ καλά καθορισμένα πολυμερή με πολύ μικρό βαθμό πολυδιασποράς (I) και συγκεκριμένα μοριακά χαρακτηριστικά.

Πιο συγκεκριμένα παρασκευάστηκαν: α) σύνθετα όπου η πολυμερική μήτρα ήταν PS-b-PI με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος σε δύο ποσοστά φόρτισης (1% και 3% κ.β.) καθώς και σε διαφορετικά μοριακά βάρη και αναλογίες συστάδων (κλάσμα μάζας ή

όγκου των συστάδων των συμπολυμερών), β) σύνθετα μήτρας PS με δύο σημεία σύνδεσης της πολυμερικής αλυσίδας (διδραστικό PS) και πληρωτικό υλικό νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, γ) σύνθετα μήτρας ομοπολυμερών (PS, PI) και δισυσταδικού συμπολυμερούς (PS-b-PI) με χημικά τροποποιημένα γραφένια να αποτελούν το πληρωτικό υλικό σε διάφορες αναλογίες φόρτισης.

Σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμόστηκε η μέθοδος του “εμβολιασμού προς” (“grafting to”) με την σύνθεση του πολυμερούς να προηγείται του εμβολιασμού ώστε να υπάρχει απόλυτος έλεγχος των μοριακών χαρακτηριστικών των ομοπολυμερών και συμπολυμερών.

Ο χαρακτηρισμός των πολυμερών και των σύνθετων, αυτής της εργασίας, πραγματοποιήθηκε, για τα πολυμερή με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC), φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), και για τα σύνθετα με φασματοσκοπία ορατού Raman (Raman), θερμική σταθμική ανάλυση (TGA), ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης (TEM) και τεχνική περίθλασης ακτίνων-X (XRD). Τέλος σε όλες τις περιπτώσεις ενδεικτικό της επιτυχούς σύνθεσης των σύνθετων αποτελεί το γεγονός ότι οι νανοδομές άνθρακα διαλύονται/διασπείρονται σε μεγάλο βαθμό στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες των χρησιμοποιούμενων πολυμερών (όπως: τολουόλιο, τετραϋδροφουράνιο) κάτι που πριν την χημική σύνδεση με το πολυμερές (ομοπολυμερή και συμπολυμερή) δεν ήταν εφικτό.

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι μέρος της παρούσας ερευνητικής εργασίας χρηματοδοτήθηκε από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ειδικότερα μέσω του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο: “Στρατηγικοί Περιορισμοί Νανοσωλήνων Άνθρακα Προς Ανάπτυξη Καινοτόμων Σύνθετων Πολυμερικού Υποστρώματος” που ανήκει στην κατηγορία, FP7-NMP-2007-LARGE-1, Proposal №: CP-IP 213939-1 με ακρωνύμιο: “POCO”. Τα εν λόγω σύνθετα αποτελούσαν παραδοτέα των πακέτων εργασίας Π.Ε.2 και Π.Ε.3 αντίστοιχα.

Στο **Κεφάλαιο 2** γίνεται βιβλιογραφική αναφορά σε αντίστοιχες προσπάθειες που έχουν πραγματοποιηθεί στον τομέα των σύνθετων πολυμερικής μήτρα εμβολιασμένης σε νανοδομές άνθρακα.

Στο **Κεφάλαιο 3** γίνεται αναφορά σε βασικά σημεία της θεωρίας των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν για τον χαρακτηρισμό των υλικών της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

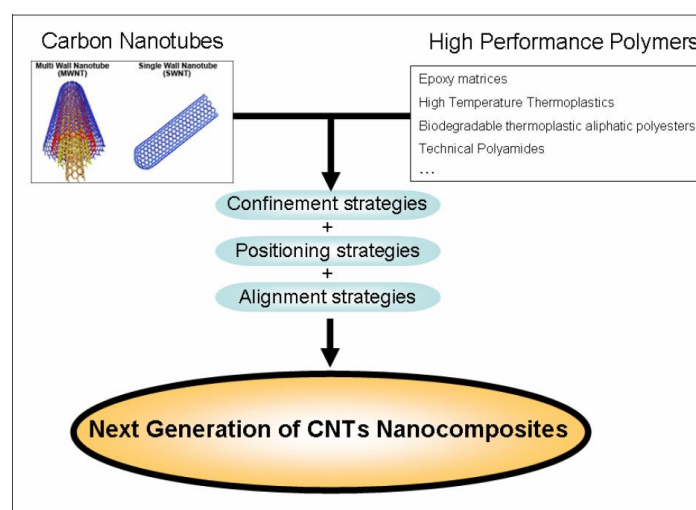
Στο **Κεφάλαιο 4** γίνεται περιγραφή της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση των υλικών.

Στο **Κεφάλαιο 5** αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν κατά τη σύνθεση και των χαρακτηρισμό των συνθέτων υλικών που συντέθηκαν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

1.2. Σκοπός της παρούσας διδακτορικής έρευνας

Μεγάλο μέρος της παρούσας διδακτορικής διατριβής, όπως προαναφέρθηκε χρηματοδοτήθηκε μέσω ερευνητικού προγράμματος με τίτλο “ Στρατηγικοί Περιορισμοί Νανοςωλήνων Άνθρακα Προς Ανάπτυξη Καινοτόμων Σύνθετων Πολυμερικού Υποστρώματος ”, όπου τα σύνθετα πολυμερικής μήτρας με τους νανοςωλήνες άνθρακα αποτελούσαν βασικά παραδοτέα για τα πακέτα εργασίας Π.Ε.2 και Π.Ε.3 αντίστοιχα.

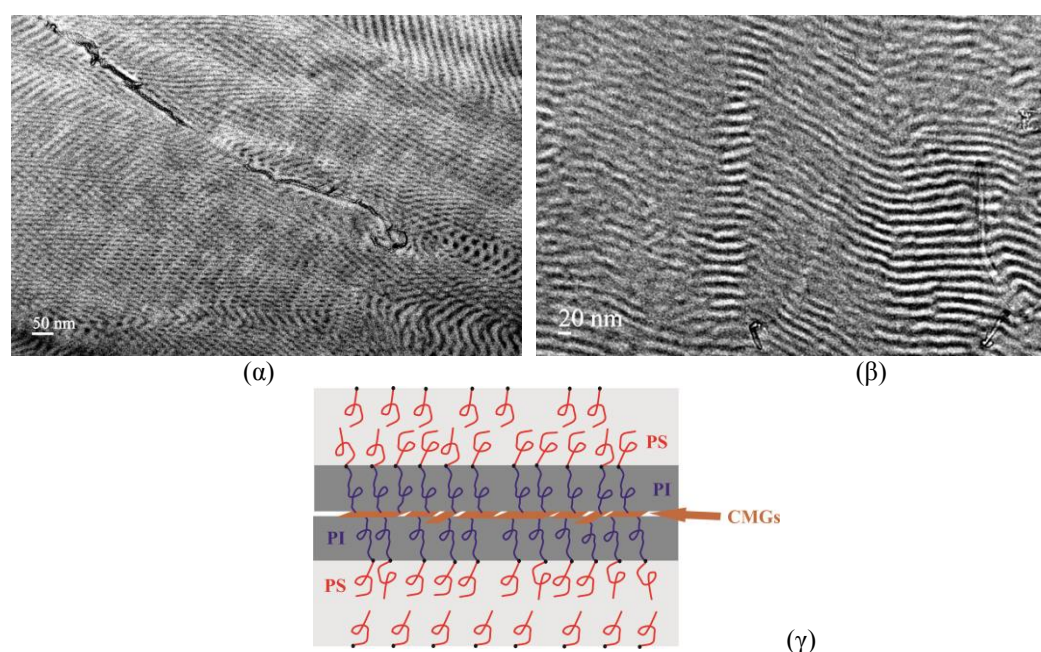
Επιλέχτηκε η χρήση ως πολυμερικών μητρών ομοπολυμερών πολυστυρενίου (PS), πολυ(ισοπρενίου) (PI), πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) (PMMA), πολυ(4-βίνυλο-πυριδίνης) (P4VP), πολυ(2-βινυλοπυριδίνης) (P2VP) (μέρος των οποίων παρουσιάστηκαν στην Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης Δ.Π.Μ.Σ. “Χημεία & Τεχνολογία Υλικών”, με τίτλο: ““Εμβολιασμός Προς” και “Εμβολιασμός Από” Ομοπολυμερών και Συμπολυμερών Σε Νανοςωλήνες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος. Σύνθεση – Χαρακτηρισμός – Ιδιότητες”, Κατσιγιαννόπουλος Δημήτριος) και συμπολυμερών του τύπου PS-b-PI ώστε τα σύνθετα με τους νανοςωλήνες άνθρακα να εισαχθούν σε κατάλληλες εποξειδικές ρητίνες προς βελτιστοποίηση ιδιοτήτων και την παρασκευή νέων καινοτόμων σύνθετων με τεχνολογικές εφαρμογές.



Εικόνα 1.1. Απεικόνιση της στρατηγικής προς την παρασκευή νέας γενεάς νανοσύνθετων με νανοςωλήνες άνθρακα (πηγή: POCO project: Part B of finally funded proposal, DoW : Description of Work for EU funded project CP-IP 213939-1).

Στο συγκεκριμένο πρόγραμμα συμμετείχαν και αρκετές εταιρίες όπως: TEKNIKER GMBH (Eibar, Spain), ARKEMA S.A. (Paris, France), EADS (Munich, Germany), ACCIONA INFRAESTRUCTURAS (Madrid, Spain), CRF-Centre Research FIAT (Turin-Italy), PURAC (Groningen, Netherlands), SOLVIONIC (Toulouse, France) , International Technopolymer Compounds (Turin, Italy) μεταξύ των 17 συμμετεχόντων ερευνητικών ομάδων που αποτελούσαν την ομάδα συνεργασίας (consortium), επομένως εμφανίζεται σημαντική προοπτική τα παραδοτέα του ανωτέρω προγράμματος να καταλήξουν σε εφαρμογές (Εικόνα 1.1). Εκτός των συνθέτων με νανοσωλήνες άνθρακα επιλέχθηκαν οι ίδιες πολυμερικές μήτρες να χρησιμοποιηθούν για “εμβολιασμό προς” χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου και να γίνουν σχετικές συγκρίσεις ως προς τις τελικές ιδιότητες εάν υπάρχουν ως πληρωτικό υλικό νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) ή χημικά τροποποιημένα οξείδια του γραφενίου (CMGs) σε δύο ποσοστά φόρτισης 1% και 3% κ.β.

Προέκυψαν ουσιαστικές διαφοροποιήσεις ως προς τη συμπεριφορά τους στην υιοθετούμενη τοπολογία όταν χρησιμοποιούνται ως μήτρες τα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI, δηλαδή οι MWCNTs διασπείρονται και στις δύο φάσεις ενώ αντίθετα τα CMGs ακολουθούν την συμπεριφορά του PI (δραστικό άκρο του εμβολιασμού σε όλες τις περιπτώσεις). Το CMG σε σχέση με τους MWCNTs εμφανίζει μεγαλύτερη επιφάνεια και διαστάσεις επομένως μπορεί να υποθέσει κανείς πως επιδεικνύουν ικανότητα να επιτελέσουν συμπεριφορά παρόμοια με εκείνη μίας διεπιφάνειας. Οι εικόνες από ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης υποδεικνύουν αυτή τη συμπεριφορά για τα σύνθετα με CMGs και όχι για εκείνα με MWCNTs (Εικόνα 1.2).



Εικόνα 1.2. Εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης δείγματος με (α) CMGs, (β) MWCNTs και (γ) σχηματική απεικόνιση της πιθανής διευθέτησης των γραφιτικών φύλλων ως επιφάνειας που επιβεβαιώνει τον “εμβολιασμό προς” της συστάδας του PI στα δισυσταδικά συμπολυμερή PS-b-PI.

Αξιοσημείωτο είναι να τονιστεί πως η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε για δείγματα που προετοιμάστηκαν για παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης με τον κλασικό τρόπο προετοιμασίας δειγμάτων (δ/μα 10% κ.β σε καλό διαλύτη, αργή εξάτμιση διαλύτη και μικροτόμιση για λήψη λεπτών υμενίων) και όχι με τη μέθοδο ενστάλαξης σταγόνας σε υποδοχέα για TEM (drop-casting). Στην δεύτερη μέθοδο παρασκευής (drop-casting) διαπιστώθηκε μερική αποφυλλοποίηση των γραφιτικών φύλων λόγω του εμβολιασμένου πολυμερούς γεγονός που αποδεικνύεται και από τα ακτινογραφήματα ακτίνων-X (XRD). Άρα η μεταβολή της τιμής της πρώτης ανάκλασης d_{001} από 6,6Å στο καθαρό CMG σε 7,9Å στο σύνθετο αποδίδεται στη μερική αυτή αποφυλλοποίηση.

Τέλος, πέραν της επιτυχούς σύνθεσης των πολυμερικών μητρών που αποδείχθηκε με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) και φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), η θερμική σταθμική ανάλυση (TGA) έδειξε αύξηση της θερμικής σταθερότητας των σύνθετων αντίστοιχη της βιβλιογραφίας ενώ και οι τεχνικές φασματοσκοπίας υπερύθρου (IR) και φασματοσκοπίας RAMAN βοήθησαν στην εξαγωγή βασικών συμπερασμάτων τόσο για τα πολυμερή όσο και τα σύνθετα αντίστοιχα.

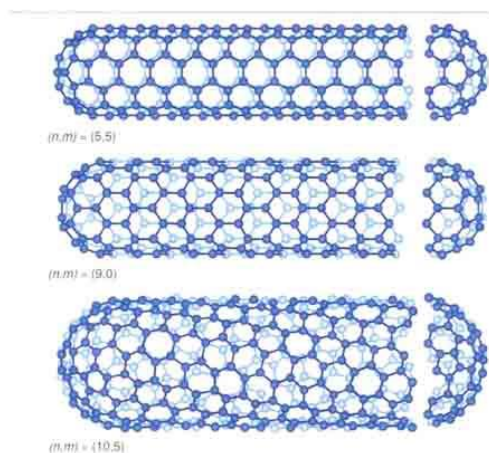
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρητικό Μέρος

2.1. Νανοςωλήνες Άνθρακα

2.1.1. Εισαγωγή

Ο στοιχειακός άνθρακας στον sp^2 υβριδισμό μπορεί να σχηματίσει πληθώρα¹ χημικών δομών. Εκτός από τον ήδη πολύ γνωστό γραφίτη, ο άνθρακας μπορεί να σχηματίσει κλειστά και ανοικτά κελιά με ατομική διάταξη κηρύθρας. Η πρώτη τέτοια δομή που ανακαλύφθηκε ήταν του φουλερενίου, με 60 άτομα άνθρακα (C_{60}), από τον Kroto² και τους συνεργάτες του. Παρόλο που διάφορα κελιά άνθρακα είχαν μελετηθεί εκτενώς μόλις το 1991 ο Iijima³ κατάφερε να παρατηρήσει για πρώτη φορά άνθρακα σε σωληνοειδή μορφή. Οι νανοςωλήνες αποτελούνταν από αρκετές δεκάδες γραφιτικών κελιών (νανοςωλήνες πολλαπλού τοιχώματος) με μέγεθος διαχωρισμού κελιών της τάξης των $\sim 0,34\text{nm}$, διάμετρο $\sim 1\text{nm}$ και μεγάλο λόγο μήκους/διαμέτρου. Δύο χρόνια αργότερα, οι Iijima και Ichihashi⁴ καθώς και οι Bethune και συνεργάτες⁵ συνέθεσαν νανοςωλήνες μονού τοιχώματος (SWNTs) (Εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1. Νανοςωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (πηγή: <http://www.personal.reading.ac.uk/~scsharip/tubes.htm>).

¹ Valentin, N.; Popov; *Mat Sci and Engg R* **2004**, 43, 61

² Kroto, H.W.; Heath, J. R.; O'Brien, S.C.; Curl, R. F.; Smalley, R.E.; *Nature* **1985**, 318, 162

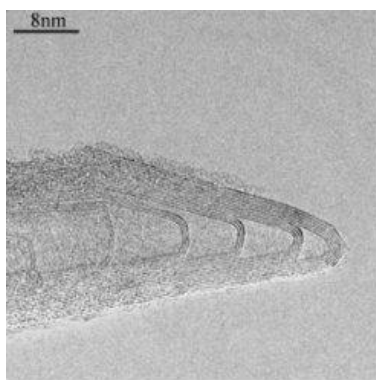
³ Iijima, S.; *Nature (London)* **1991**, 354, 56

⁴ Iijima, S.; Ichihashi, T.; *Nature (London)* **1993**, 363, 603

⁵ Bethune, D.S.; Kiang, C.H.; De Vries, M.S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature (London)* **1993**, 363, 605

Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι νανοσωλήνων άνθρακα⁶ που μπορούν να έχουν υψηλή δομική “τελειότητα” (perfection):

- Οι νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (single wall carbon nanotubes) αποτελούνται από ένα φύλλο γραφίτη τυλιγμένο σε κύλινδρο.
- Οι νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (multi wall carbon nanotubes) οι οποίοι αποτελούνται από μία συστοιχία ομόκεντρων κυλίνδρων πλεγμένοι όπως οι δακτύλιοι στους κορμούς των δέντρων⁷ (Εικόνα 2.2 και Εικόνα 2.3).



Εικόνα 2.2. Άκρη νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (πηγή: http://www.nanoscience.ch/nccr/nanoscience/pictures/gallery_01/gallery_01_03).

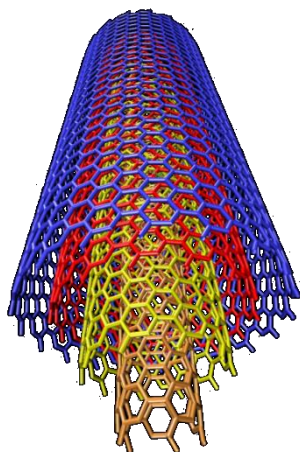
2.1.2. Σύνθεση Νανοσωλήνων Άνθρακα (CNTs)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν γενικά να συντεθούν με διάφορες τεχνικές εκ των οποίων οι επικρατέστερες είναι:

- Ηλεκτρική εκκένωση τόξου
- Θερμική αποσύνθεση μέσω λείζερ
- Χημική εναπόθεση ατμών (CVD)
- Τεχνική sol-gel
- Μεταλλική κατάλυση σε αέρια φάση

⁶Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; De Heer, W. A.; *Science* **2002**, *297*

⁷Κατσιγιαννόπουλος, Δ.; ““Εμβολιασμός Προς” και “Εμβολιασμός Από” Ομοπολυμερών και Συμπολυμερών Σε Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος. Σύνθεση – Χαρακτηρισμός – Ιδιότητες”, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης Δ.Π.Μ.Σ. “Χημεία & Τεχνολογία Υλικών”, **2011**, Ιωάννινα.



Εικόνα 2.3. Απεικόνιση νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος (πηγή: www.nanotechnology.com-dash-images-dash-multiwall-large).

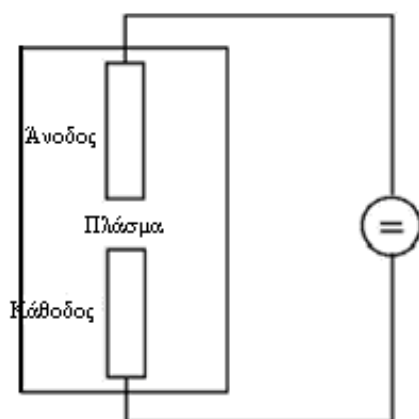
Η ηλεκτρική εκκένωση τόξου ήταν η πρώτη μέθοδος σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα^{1,3,7} και χρησιμοποιείται για την παρασκευή είτε SWCNTs είτε MWCNTs. Επιπλέον, η ηλεκτρική εκκένωση τόξου και η θερμική αποσύνθεση μέσω λέιζερ⁵ χαρακτηρίζονται από υψηλές αποδόσεις (>70%) ενώ μειονεκτούν στο γεγονός ότι βασίζονται στην εξάτμιση ατόμων άνθρακα από στερεούς στόχους σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ενώ οι νανοσωλήνες παράγονται μπλεγμένοι, επομένως καθαρίζονται αρκετά δύσκολα. Η χημική εναπόθεση ατμών⁸ χρησιμοποιείται για παραγωγή νανοσωλήνων σε μεγάλη κλίμακα, όπως και η μέθοδος της μεταλλικής κατάλυσης σε μεγάλη κλίμακα.

2.1.2.1. Ηλεκτρική Εκκένωση Τόξου

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε από τον Iijima το 1991 για την σύνθεση των πρώτων νανοσωλήνων άνθρακα (βελονοειδούς μορφής)^{1,3,7} και είναι όμοια με την μέθοδο που ακολουθούνταν μέχρι τότε για την σύνθεση των φουλερενίων. Οι βελόνες άνθρακα, με διάμετρο από 4 έως 30 nm και μήκος 1 mm, αναπτύχθηκαν στο αρνητικό άκρο του ηλεκτροδίου άνθρακα το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την εξάτμιση άνθρακα μέσω της ανάπτυξης ηλεκτρικού τόξου συνεχούς ρεύματος σε φιάλη πληρωμένη με αργό 100 Torr. (Εικόνα 2.4.) Η μέθοδος χρησιμοποιεί έναν θάλαμο εκκένωσης ηλεκτρικού τόξου με 10 Torr μεθανίου και 40 Torr αργού. Δύο κάθετα λεπτά ηλεκτρόδια εγκαθίστανται στο κέντρο του θαλάμου. Το κατώτερο ηλεκτρόδιο, η κάθοδος, βυθίζεται ελαφρά για να συγκρατήσει ένα μικρό κομμάτι σιδήρου κατά την εξάτμιση. Η εκκένωση ηλεκτρικού τόξου δημιουργείται από την παροχή συνεχούς ρεύματος 200 A, με διαφορά δυναμικού 20 V μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Η χρήση των τριών στοιχείων – αργό, σίδηρος και μεθάνιο – ήταν κρίσιμη για

⁸Yacaman, M.J.; Yoshida, M.M.; Rendon, L.; Santiesteban, J.G.; *Appl. Phys. Lett.*, **1993**, 62, 202

την σύνθεση SWNTs. Οι νανοσωλήνες είχαν διάμετρο 1 nm με εύρος μεταξύ 0,7 και 1,65 nm. Οι Ebbesen και Ajayan⁹ ανέφεραν τη μαζική σύνθεση MWCNTs μέσω παραλλαγής της κλασικής μεθόδου. Ο Bethune⁵ και συνεργάτες χρησιμοποίησαν σαν άνοδο λεπτά ηλεκτρόδια με τρύπες, οι οποίες είχαν πληρωθεί με κονιορτοποιημένα μέταλλα (Fe, Ni ή Co) και άνθρακα. Τα ηλεκτρόδια εξατμίστηκαν με την παροχή ρεύματος 95-105 A σε 100-500 Torr ήλιου. Μεγάλες ποσότητες SWCNTs συντέθηκαν με την ίδια μέθοδο από τον Journet¹⁰ και συνεργάτες με την δημιουργία του τόξου να γίνεται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων άνθρακα σε έναν αντιδραστήρα κάτω από ατμόσφαιρα ηλίου (660 mbar).



Εικόνα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση λειτουργίας ηλεκτρικής εκκένωσης τόξου. Δύο γραφικά ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται για να παράγουν ένα συνεχές ηλεκτρικό τόξο σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου¹.

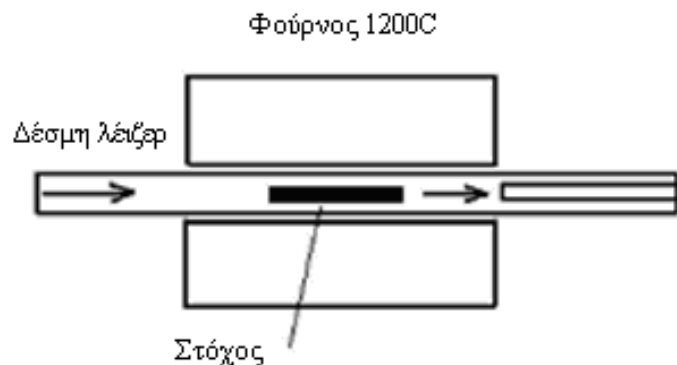
2.1.2.2. Θερμική Αποσύνθεση Μέσω Λείζερ

Το 1996 ο Smalley και οι συνεργάτες του συνέθεσαν νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος με μεγάλη απόδοση (>70%) με την μέθοδο της θερμικής αποσύνθεσης με χρήση λείζερ (εξάτμιση) ράβδων γραφίτη με μικρές ποσότητες^{7,11} νικελίου και κοβαλτίου στους 1200°C (Εικόνα 2.5.) Ο νανοσωλήνας αναπτύσσεται μέχρι να συσσωματωθούν πολλά άτομα καταλύτη στο άκρο του. Τα μεγάλα σωματίδια είτε αποκολλώνται είτε καλύπτονται από αρκετό άνθρακα ώστε περιοριστεί η εμφάνιση του καταλυτικού μέσου στο τελικό προϊόν. Αυτό οδηγεί τον νανοσωλήνα να τερματιστεί έχοντας στο άκρο του δομή παρόμοια με του φουλερενίου ή με ένα σωματίο καταλύτη.

⁹Ebbesen, T.W.; Ajayan, P.M.; *Nature* (London) **1992**, 358, 220

¹⁰Journet, C.; Maser, W.K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; Lamy de la Chapelle, M.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J.E.; *Nature* (London) **1997**, 388, 756

¹¹Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, W. A.; Colbert, D. T.; Scuseria, G.E.; Tomanek, D.; Fischer, J.E.; Smalley, R.E.; *Science* **1996**, 273, 483



Εικόνα 2.5. Σχηματική αναπαράσταση της θερμικής αποσύνθεσης μέσω λέιζερ. Μία ακτίνα λέιζερ εξατμίζει τον στόχο, αποτελούμενο από μίγμα γραφίτη και μεταλλικού καταλύτη (Co, Ni) σε οριζόντιο σωλήνα κάτω από συνεχή ροή αδρανούς αερίου υπό ελεγχόμενη πίεση σε κλίβανο στους 1200°C¹.

2.1.2.3. Χημική Εναπόθεση Ατμών

Παρ' ότι οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν^{7,12} λειτουργούσαν ικανοποιητικά για την παρασκευή νανοσωλήνων, παρέμεναν ακόμα κάποια μεγάλα προβλήματα όπως για παράδειγμα η παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα και η καθορισμένη σύνθεση. Το 1996 προέκυψε η μέθοδος της χημικής εναπόθεσης ατμών ως νέος τρόπος για την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα (Εικόνα 2.6). Με την μέθοδο αυτή προκύπτει έλεγχος της κατεύθυνσης ανάπτυξης πάνω σε ένα υπόστρωμα και επίσης είναι δυνατή η σύνθεση¹³ νανοσωλήνων άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα.

Σε αυτή την μέθοδο ένα μίγμα αερίου υδρογονάνθρακα, ακετυλενίου, μεθανίου ή αιθυλενίου και αζώτου εισάγονται μέσα στον θάλαμο όπου γίνεται η αντίδραση. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης οι νανοσωλήνες σχηματίζονται στο υπόστρωμα από την αποσύνθεση του υδρογονάνθρακα σε θερμοκρασίες 700-900°C και ατμοσφαιρικής¹⁴ πίεσης. Η διαδικασία χαρακτηρίζεται από δύο κύρια πλεονεκτήματα: οι νανοσωλήνες συντίθενται σε πολύ μικρότερη θερμοκρασία, αν και αυτό σημαίνει νανοσωλήνες χαμηλότερης ποιότητας, και επιπλέον ο καταλύτης μπορεί να εναποτεθεί σε ένα υπόστρωμα, ευνοώντας το σχηματισμό νέων δομών.

¹²Mamalis, A.G.; Vogtländer, L.O.G.; Markopoulos, A.; *Precision Engineering* **2004**, 28, 16

¹³Li, W.Z.; Xie, S.S.; Qian, L.X.; Chang, B.H.; Zou, B.S.; Zhou, W.Y.; *Science* **1996**, 274, 1701

¹⁴Xie, S.; Li, W.; Pan, Z.; Chang, B.; Sun, L.; *Mater Sci Eng A* **2000**, 286, 11



Εικόνα 2.6. Αντιδραστήρας χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) (<http://areeweb.polito.it/ricerca/micronanotech/act/cnt.html>).

Η προετοιμασία του υποστρώματος και η χρήση του καταλύτη χρειάζονται ιδιαίτερη προσοχή αφού αποτελούν τις προϋποθέσεις που προσδιορίζουν και την τελική δομή των νανοσωλήνων. Το υπόστρωμα είναι συνήθως πυρίτιο, αλλά ακόμη χρησιμοποιούνται το γυαλί και η αλούμινα. Ο καταλύτης αποτελείται από νανοσωματίδια μετάλλου, όπως σιδήρου, κοβαλτίου και νικελίου, τα οποία μπορούν να εναποτεθούν στο υπόστρωμα του πυριτίου από διάλυμα, εξάτμιση δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam evaporation) ή από φυσικές διαδοχικές διασπορές (sputtering). Η διάμετρος των νανοσωλήνων εξαρτάται από το μέγεθος των νανοσωματιδίων του καταλύτη και γι' αυτό η τεχνική της εναπόθεσης του καταλύτη και συγκεκριμένα η ικανότητα καθορισμού του μεγέθους των νανοσωματιδίων είναι κρίσιμη στην σύνθεση των νανοσωλήνων.

Το πορώδες πυρίτιο είναι ιδανικό υπόστρωμα για την ανάπτυξη αυτό-προσανατολιζόμενων νανοσωλήνων σε μεγάλες επιφάνειες. Έχει αποδειχθεί ότι οι νανοσωλήνες μεγαλώνουν με μεγαλύτερο ρυθμό (μήκος ανά λεπτό), και εμφανίζουν καλύτερη ευθυγράμμιση στο πορώδες από ότι στο απλό πυρίτιο¹⁵. Οι νανοσωλήνες αναπτύσσονται παράλληλα με την επιφάνεια του υποστρώματος λόγω της αλληλεπίδρασης καταλύτη-επιφάνειας και των δεσμών τύπου Van Der Waals που δημιουργούνται μεταξύ των νανοσωλήνων.

2.1.2.4. Η Τεχνική Sol-Gel

Στην τεχνική sol-gel χρησιμοποιείται ξηρό πήγμα πυριτίου, το οποίο έχει υποστεί πολλαπλές χημικές διεργασίες ώστε να είναι δυνατή η ανάπτυξη ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων. Το υπόστρωμα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί μετά την εναπόθεση νέων σωματιδίων καταλύτη στην επιφάνειά του. Το μήκος των σειρών των νανοσωλήνων

¹⁵Fan, S.; Liang, W.; Dang, H.; Franklin, N.; Tombler, T.; Chapline, M.; *Phys E: Low Dimensional Syst Nanostructures* **2000**, 8, 179

αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου και φτάνει τα 2mm έπειτα από περίπου 48 ώρες ανάπτυξης¹⁴.

2.1.2.5. Μεταλλική Κατάλυση σε Αέρια Φάση

Στις μεθόδους που αναφέρθηκαν μέχρι τώρα οι μεταλλικοί καταλύτες εναποτίθενται ή ενσωματώνονται στο υπόστρωμα πριν ξεκινήσει η εναπόθεση του άνθρακα. Μία νέα μέθοδος είναι η χρήση καταλύτη σε αέρια μορφή όπου και ο καταλύτης και ο αέριος υδρογονάνθρακας εισάγονται σε κλίβανο και ακολουθεί καταλυτική αντίδραση στην αέρια φάση. Αυτή η μέθοδος, όπως ήδη αναφέρθηκε, είναι κατάλληλη για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα σε μεγάλη κλίμακα, γιατί οι νανοσωλήνες είναι απαλλαγμένοι από καταλύτη και η αντίδραση μπορεί να γίνεται συνεχώς.

Παραδείγματα αυτής της μεθόδου είναι η σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα μέσω αντίδρασης μονοξειδίου του άνθρακα (CO) σε υψηλή πίεση με πεντακαρβονυλικό σίδηρο (FeCO)₅¹¹. Ακόμη, νανοσωλήνες άνθρακα έχουν συντεθεί από μίγμα βενζολίου και φερροκενίου Fe(C₅H₅)₂ υπό συνεχή ροή αέριου υδρογόνου¹⁶. Και στις δύο μεθόδους τα καταλυτικά νανοσωματίδια σχηματίζονται από τη θερμική αποσύνθεση οργανο-μεταλλικών ενώσεων, όπως ο πεντακαρβονυλικός σίδηρος και το φερροκένιο.

Η μέθοδος αντίστροφης μικκυλιοποίησης φαίνεται να είναι πολλά υποσχόμενη. Περιέχει νανοσωματίδια καταλύτη (Mo και Co) με σχετικά ομοιογενή κατανομή μεγέθους σε ένα διάλυμα, ενώ η παρουσία της επιφανειοδραστικής ουσίας καθιστά τα νανοσωματίδια διαλυτά σε οργανικούς διαλύτες, όπως το τολουόλιο και το βενζόλιο. Το κolloειδές διάλυμα ψεκάζεται σε μία κλίβανο, σε υψηλή θερμοκρασία (1200 °C), όπου εξατμίζεται ακαριαία ο διαλύτης και η αντίδραση που ακολουθεί οδηγεί στον σχηματισμό προϊόντων άνθρακα. Οι ατμοί του οργανικού διαλύτη, (π.χ. τολουολίου) δρουν ως πηγή άνθρακα και τα μεταλλικά νανοσωματίδια ως καταλύτης. Το προϊόν του άνθρακα απομακρύνεται από την θερμή ζώνη της κλίβανου με την χρήση ρεύματος αέριου υδρογόνου και συλλέγεται στον πυθμένα του θαλάμου¹⁷.

¹⁶Tang, Z.K.; Zhang, L.; Wang, N.; Zhang, X.X.; Wen, G.H.; Li, G.D.; *Science* **2001**, 292, 2462

¹⁷Ago, H.; Obshima, S.; Uchida, K.; Yumura, M.; *J Phys Chem B* **2001**, 105, 10453

2.1.3. Ιδιότητες Νανοσωλήνων Άνθρακα

2.1.3.1. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα προέρχονται σε μεγάλο βαθμό¹⁸ από τον μονοδιάστατο χαρακτήρα και την ιδιόμορφη ηλεκτρονική δομή του γραφίτη. Χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά μικρή ηλεκτρική αντίσταση που προκύπτει όταν ηλεκτρόνια συγκρούονται με κάποια ατέλεια στην κρυσταλλική δομή του υλικού από το οποίο διέρχονται. Η ατέλεια μπορεί να είναι κάποιο παρένθετο άτομο (ακαθαρσία), μία ατέλεια στην κρυσταλλική δομή ή ένα δονούμενο άτομο στον κρύσταλλο. Τέτοιες συγκρούσεις εκτρέπουν το ηλεκτρόνιο από την πορεία του. Τα ηλεκτρόνια μέσα σε έναν νανοσωλήνα άνθρακα δεν σκεδάζονται τόσο εύκολα, εξαιτίας της ιδιαίτερα μικρής τους διαμέτρου και του μεγάλου λόγου μήκους ανά διάμετρο, ο οποίος μπορεί να ισούται εκατομμύρια φορές ή και μεγαλύτερο. Σε έναν τρισδιάστατο αγωγό, τα ηλεκτρόνια έχουν πολλές ευκαιρίες να σκεδαστούν, αφού το κάνουν προς οποιαδήποτε γωνία. Όλες οι σκεδάσεις αυξάνουν την ηλεκτρική αντίσταση. Σε έναν μονοδιάστατο αγωγό τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται μόνο εμπρός και πίσω. Υπό αυτές τις συνθήκες μόνο η οπισθοσκέδαση των ηλεκτρονίων (αλλαγή στην κίνηση των ηλεκτρονίων μπρος-πίσω) οδηγεί σε αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης. Η οπισθοσκέδαση όμως απαιτεί πολύ ισχυρές συγκρούσεις και γι' αυτό είναι πιο απίθανο να συμβεί. Αυτή η μικρή πιθανότητα σκέδασης των ηλεκτρονίων ευθύνεται για την πολύ μικρή ηλεκτρική αντίσταση των νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον, μπορούν να μεταφέρουν υψηλότερη¹⁹ ένταση ρεύματος από οποιοδήποτε άλλο γνωστό υλικό (έχει μετρηθεί μέχρι 10^9 A/cm^2)²⁰. Επίσης, οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν υπεραγωγιμότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Μία εφαρμογή των νανοσωλήνων, που έχει αναπτυχθεί είναι η χρήση τους ως πολύ μικροί εκτοξευτές ηλεκτρονίων, με εφαρμογή ως μικροσκοπικοί σωλήνες καθοδικών ακτινών (CRTs) σε πολύ λεπτές υπερ-φωτεινές, πολύ χαμηλής κατανάλωσης ενέργειας και χαμηλού βάρους οθόνες. Αυτού του τύπου οι οθόνες αποτελούνται από μία ομάδα μικροσκοπικών CRTs, με κάθε μία να παρέχει τα ηλεκτρόνια για την διέγερση του φωσφόρου ενός μόνο εικονοστοιχείου (pixel), αντί της ύπαρξης μίας μεγάλης CRT του οποίου τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται μέσω ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Ένας νανοσωλήνας σχηματισμένος από δύο άλλους διαφορετικών διαμέτρων μπορεί να δράσει ως δίοδος, δίνοντας την δυνατότητα κατασκευής ηλεκτρονικών υπολογιστών αποκλειστικά από νανοσωλήνες άνθρακα.

¹⁸Avouris, Ph.; Appenzeller, J.; Martel, R.; Wind, S.; *Proceedings of the IEEE* **2003**, 91, 1772

¹⁹Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C.; *Nature* **1998**, 393, 49

²⁰Wei, B.Q.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1172

2.1.3.2. Μηχανικές Ιδιότητες

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αναμένεται να έχουν υψηλή ακαμψία και αντοχή ως προς τον άξονά τους (κατά μήκος) ως συνέπεια του sp^2 υβριδισμού των δεσμών²¹ άνθρακα-άνθρακα. Για τις πρακτικές εφαρμογές του άνθρακα είναι απαραίτητη η μελέτη της ελαστικής απόκρισης, της ανελαστικής συμπεριφοράς και του μέτρου ελαστικότητας και θραύσης. Έχουν αναφερθεί προσπάθειες για την πειραματική^{22,23,24,25} αλλά και την θεωρητική μελέτη αυτών των ιδιοτήτων. Οι νανοσωλήνες είναι το σκληρότερο γνωστό υλικό, με μετρούμενο μέτρο ελαστικότητας²⁶ της τάξης του 1,4 TPa. Έχουν αναμενόμενη επιμήκυνση θραύσης 20-30% η οποία, συνδυαζόμενη με την ακαμψία, δίνει αντοχή σε εφελκυσμό αρκετά πάνω από 100 GPa, που είναι πολύ μεγαλύτερη από οποιοδήποτε άλλο υλικό (συγκριτικά το μέτρο ελαστικότητας του υψηλότερης αντοχής ατσάλιου είναι περίπου 200 GPa και η αντοχή σε εφελκυσμό 1-2 GPa).

2.1.3.3. Θερμικές Ιδιότητες

Πριν την ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα το διαμάντι θεωρούνταν ο καλύτερος αγωγός της θερμότητας, ωστόσο οι νανοσωλήνες άνθρακα αποδείχτηκε ότι έχουν θερμική αγωγιμότητα τουλάχιστον διπλάσια από αυτή του διαμαντιού²⁷. Η ειδική θερμότητα και η θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα καθορίζεται κυρίως από τα φωνόνια. Οι πειραματικές μετρήσεις απέδωσαν γραμμική ειδική θερμότητα και θερμική αγωγιμότητα για θερμοκρασιακό εύρος από 1K έως θερμοκρασία δωματίου^{28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38} ενώ κάτω από 1K η συμπεριφορά της ειδικής θερμότητας ήταν μη γραμμική. Οι μετρήσεις της θερμοηλεκτρικής ενέργειας (TEP) συστημάτων νανοσωλήνων μπορούν να δώσουν άμεσα πληροφορίες για το είδος των φορέων και τους μηχανισμούς αγωγιμότητας.

²¹Robertson, D.H.; Brenner, D.W.; Mintmire, J.W.; *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 12592

²²Treacy, M.M.J.; Ebbesen, T.W.; Gilson, J.M.; *Nature* (London) **1996**, 381, 678

²³Krishnan, A.; Dujardin, E.; Ebbesen, T.W.; Yianilos, P.N.; Treacy, M.M.J.; *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14013

²⁴Wong, E.W.; Sheehan, P.E.; Lieber, C.M.; *Science* **1997**, 277, 1971

²⁵Yu, M.F.; Lourie, O.; Dyer, M.J.; Moloni, K.; Kelly, T.F.; Ruoff, R.S.; *Science* **2000**, 287, 637

²⁶Yu, M.F.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 5552

²⁷Hone, J.; *Applied Physics*, **2001**, 273

²⁸Yi, W.; Lu, L.; Zhang, D.L.; Pan, Z.W.; Xie, S.S.; *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 9015

²⁹Mizel, A.; Benedict, L.X.; Cohen, M.L.; Louie, S.G.; Zettl, A.; Budraa, N.K.; Beyermann, W.P.; *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 3264

³⁰Hone, J.; Batlogg, B.; Benes, Z.; Johnson, A.T.; Fischer, J.E.; *Science* **2000**, 289, 1730

³¹Lasjaunias, J.C.; Biljakovič, K.; Benes, Z.; Fischer, J.E.; Monceau, P.; *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 113409

³²Hone, J.; Whitney, M.; Piskoti, C.; Zettl, A.; *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 2514

³³Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P.L.; *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 215502

³⁴Benedict, L. X.; Louie, S. G.; Cohen, M.L.; *Solid State Comm.* **1996**, 100, 177

³⁵Popov N., *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 153408

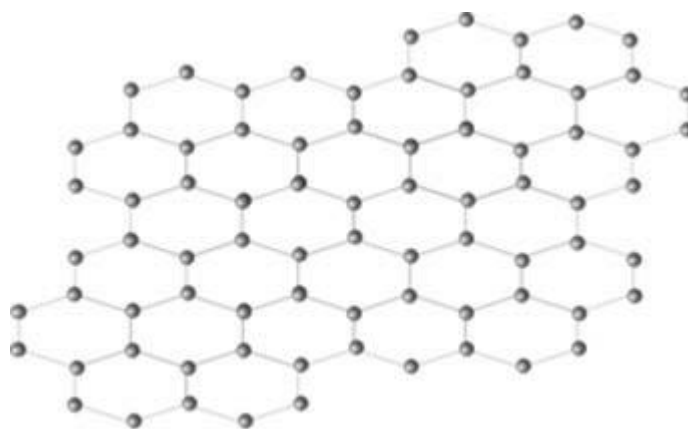
³⁶Hone, J.; Ellwood, I.; Munro, M.; Mizal, A.; Cohen, M.L.; Zettl, A.; Rinzler, A.G.; Smalley, R.E.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 1042

³⁷Tian, M.; Li, F.; Chen, L.; Mao, Z. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 1166

³⁸Grigorian, L.; Sumanasekera, G.U.; Loper, A.L.; Fang, S.L.; Allen, J.L.; Eklund, P.C.; *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 11309

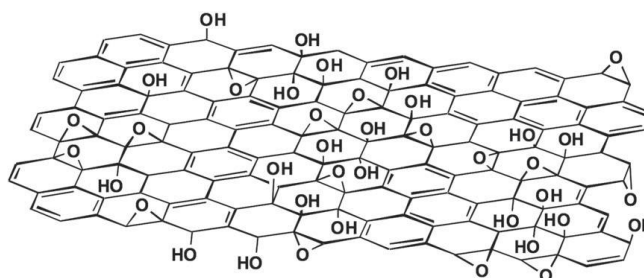
2.2. Γραφένια – Τροποποιημένα Γραφένια

Πέρα από τους νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλερένια, όμως, ο στοιχειακός άνθρακας sp^2 υβριδισμού μπορεί να έχει και την απλούστερη μορφή, αυτή ενός φύλλου γραφενίου. Στην ουσία αυτό προκύπτει αν τα πολλά φύλλα του γραφίτη χωριστούν σε μεμονωμένα φύλλα. Έτσι προκύπτουν μονοεπίπεδα φύλλα αποτελούμενα από άτομα άνθρακα sp^2 υβριδισμού συνδεδεμένα σε εξαγωνική δομή (κηρύθρας) μεταξύ τους³⁹ όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.7. Η σπουδαιότητα της ανακάλυψης του γραφενίου και των ιδιοτήτων του υποδεικνύεται και από το γεγονός πως το βραβείο Νόμπελ φυσικής το 2010 αποδόθηκε στους Andre Geim και Konstantin Novoselov για τα επαναστατικά τους πειράματα με το γραφένιο⁴⁰.



Εικόνα 2.7. Αναπαράσταση φύλλου γραφενίου⁴¹.

Υπο-κατηγορία των γραφενίων αποτελούν τα τροποποιημένα γραφένια. Αυτά είναι ουσιαστικά φύλλα γραφενίου τα οποία έχουν τροποποιηθεί χημικά και φέρουν σε διάφορα σημεία κάποιες δραστικές χημικές ομάδες, όπως εποξειδικές, υδρόξυλο ομάδες (Εικόνα 2.8), καρβοξυλομάδες κ.α.



Εικόνα 2.8. Σχηματική απεικόνιση φύλλου οξειδίου γραφενίου⁴².

³⁹Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; *Nature Materials*, **2007** 6, 183

⁴⁰www.nobelprize.org

⁴¹Choi, W.; Lahiri, I.; Seelaboyina, R.; Kang, Y. S.; *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **2010**, 35, 52

⁴²He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A.; *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 287, 53

Η μεγάλη διαφορά των τροποποιημένων γραφενίων σε σχέση με τα γραφένια είναι ότι η χημική τροποποίηση που έχουν υποστεί τους προσδίδει δυνατότητα διασποράς σε κάποιους διαλύτες με αποτέλεσμα να μπορούν να αποφυλλοποιούνται ευκολότερα και όταν βρίσκονται παρουσία διαλύτη να έχουν μικρότερη τάση να συσσωματωθούν. Όμως αυτή η χημική τροποποίηση έχει ως αποτέλεσμα πολλές από τις ιδιότητες του γραφενίου να τροποποιούνται ή να χάνονται.

2.2.2. Σύνθεση Γραφενίων – Τροποποιημένων Γραφενίων

Για τα γραφένια όπως και για τους νανοσωλήνες άνθρακα υπάρχουν πολλοί τρόποι σύνθεσης^{43,44,45,46}. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι:

- Μικρομηχανικές μέθοδοι απόξεσης γραφίτη
- Χημική εναπόθεση ατμών (CVD) - Ενισχυμένη με πλάσμα χημική εναπόθεση ατμών (PECVD)
- Θερμική αποσύνθεση καρβιδίου του πυριτίου (SiC)
- Χημικές μέθοδοι
- Οξείδια του γραφενίου

Τα τροποποιημένα γραφένια προκύπτουν και αυτά από χημικές μεθόδους με στόχο την τροποποίηση των φύλλων του γραφενίου. Είναι προφανές ότι οι πλευρικές χημικές ομάδες που εισάγονται στο γραφένιο αποτελούν ατέλειες στη δομή του.

2.2.2.1. Μικρομηχανικές Μέθοδοι Απόξεσης Γραφίτη^{43,44,45,46}

Τα θεμέλια για την χρήση αυτής της μεθόδου τέθηκαν από τον Ruoff και τους συνεργάτες του το 1999^{47,48}. Ουσιαστικά σε αυτό τον τρόπο σύνθεσης χρησιμοποιείται μηχανική φόρτιση για να προκύψουν τα επιθυμητά φύλλα γραφενίων. Αυτό μπορεί να γίνει είτε με χρήση μικροσκοπίας ατομικής δύναμης (AFM) σε ένα σύστημα χωρίς ακίδα⁴⁹ (Εικόνα 2.9) είτε με τη χρήση κολλητικής ταινίας (Scotch tape) για να απομονωθούν φύλλα γραφενίου από το γραφίτη. Με τη μέθοδο αυτή παράγεται γραφένιο “πολύ υψηλής ποιότητας” με εξαιρετικές ηλεκτρικές, οπτικές και άλλες ιδιότητες. Το μειονέκτημα μέχρι στιγμής είναι πως δεν μπορούν να παραχθούν φύλλα γραφενίου με μεγάλες διαστάσεις.

⁴³ Avouris, Ph.; Dimitrakopoulos, Ch.; *Materials Today*, **2012**, 15, 86

⁴⁴ Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S.; *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3906

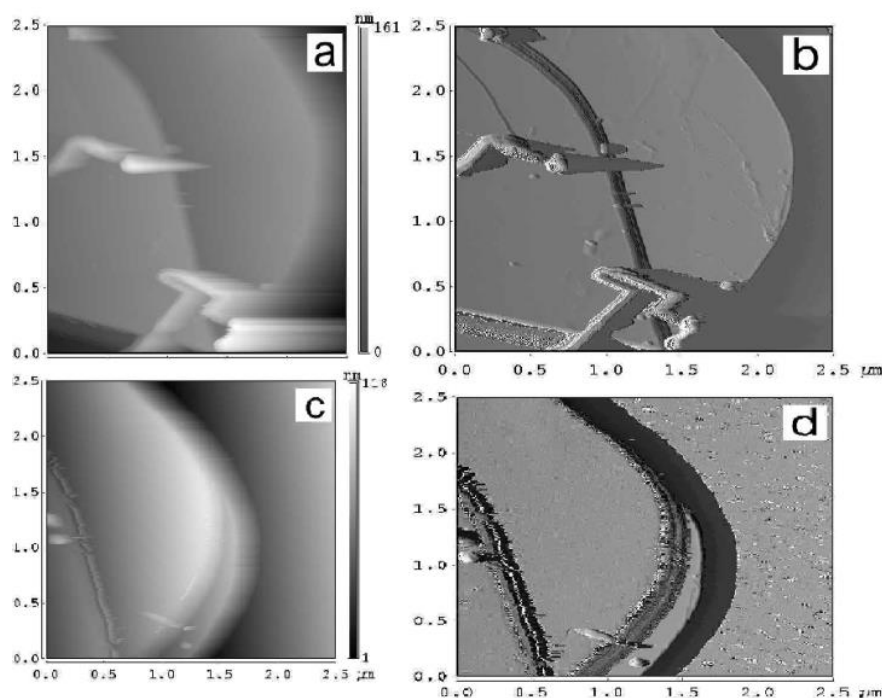
⁴⁵ Kuilla, T.; Bhadrab, S.; Yoo, D.; Kim, N. H.; Bose, S.; Lee, J. H.; *Progress in Polymer Science*, **2010**, 35, 1350

⁴⁶ Bai, H.; Li, C.; Shi, G.; *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1089

⁴⁷ Lu, X. K.; Yu, M. F.; Huang, H.; Ruoff, R. S.; *Nanotechnology*, **1999**, 10, 269

⁴⁸ Lu, X. K.; Huang, H.; Nemchuk, N.; Ruoff, R. S.; *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 193

⁴⁹ Zhang, Y. B.; Small, J. P.; Pontius, Kim, W. V. P.; *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 3



Εικόνα 2.9. Εικόνες από μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM) γραφίτη πριν και μετά την “χειραγώγηση” με την ακίδα του AFM. (a) και (c) εικόνες ύψους, (b) και (d) εικόνες έντασης Z-σήματος⁵⁰.

2.2.2.2. Χημική Εναπόθεση Ατμών (CVD) - Ενισχυμένη με Πλάσμα Χημική Εναπόθεση Ατμών (PECVD)

Η γενική αρχή της σύνθεσης με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών^{43,44,45,46} είναι παρόμοια με αυτή που προαναφέρθηκε για την περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα. Οι διαφορετικές παράμετροι με τη μέθοδο αυτή καθορίζουν την ανάπτυξη φύλλων γραφενίου αντί νανοσωλήνων άνθρακα. Γραφένια προκύπτουν από την εξάτμιση καμφοράς στους 180°C και στην συνέχεια την πυρόλυσή της στον θάλαμο του CVD παρουσία αργού. Κατά την ψύξη δημιουργούνται φύλλα γραφενίων μερικών στρωμάτων πάνω στο νικέλιο που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα⁵¹. Έχει αναφερθεί επίσης η ανάπτυξη 3-4 στρωμάτων γραφενίου σε πολυκρυσταλλικό νικέλιο με χρήση μίγματος μεθανίου – υδρογόνου – αργού (CH₄:H₂:Ar) σε αναλογία 0,15:1:2 στους 1000°C⁵².

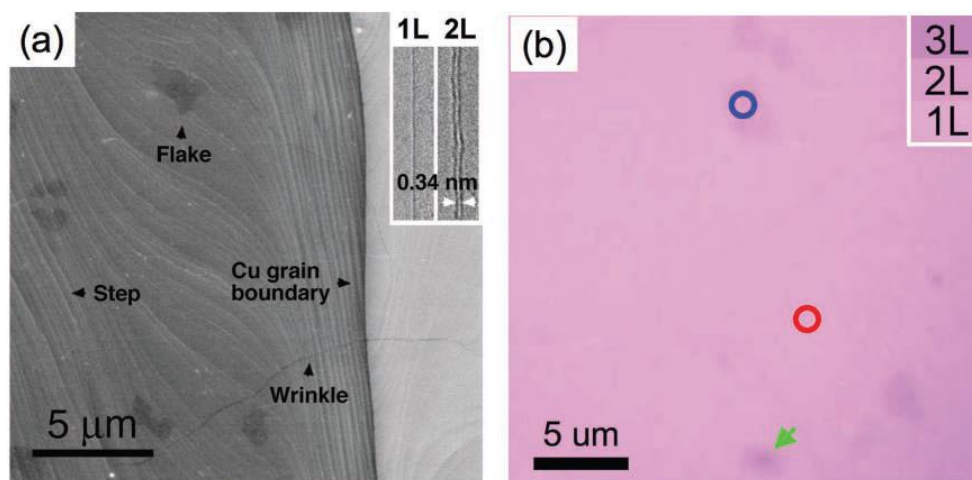
Ένα από τα προβλήματα στην χρήση υποστρώματος νικελίου αποτελεί το γεγονός ότι η διαλυτότητα του άνθρακα στο νικέλιο είναι σχετικά μεγάλη όποτε το τελικό γραφένιο κυμαίνεται από μονοστρωματικό μέχρι μερικές δεκάδες στρωμάτων. Η χρήση υποστρώματος χαλκού (Εικόνα 2.10) φαίνεται να λύνει αυτό το πρόβλημα μιας και είναι δυνατή η ανάπτυξη

⁵⁰Lu, X. K.; Yu, M. F.; Huang, H.; Ruoff, R. S.; *Nanotechnology*, **1999**, *10*, 269

⁵¹Somani, P. R.; Somani, S. P.; Umeno, M.; *Chemical Physics Letters*, **2006**, *56*, 430

⁵²Yu, Q.; Lian, J.; Siriponglert, S.; Li, H.; Chen, Y. P.; Pei, S. S.; *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 113103

μονοστρωματικών φύλλων γραφενίου με χρήση μεθανίου, εξαιτίας της πολύ μικρής διαλυτότητας του άνθρακα στο χαλκό⁵³.

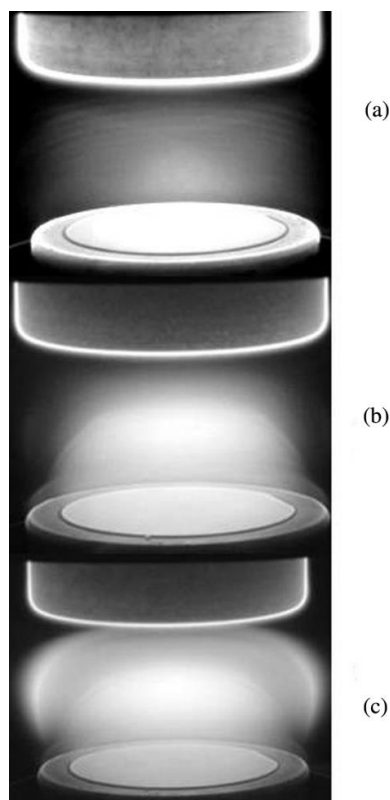


Εικόνα 2.10. (a) Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) το όριο κόκκων του χαλκού (Cu grain boundary) και η ανάπτυξη 2-3 στρωμάτων νιφάδων γραφενίου όπως επίσης και οι αναδιπλώσεις στο γραφενικό φιλμ (wrinkle). Στην ένθετη εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διαπερατότητας (TEM) παρουσιάζεται η αναδιπλωμένη άκρη του γραφενικού φύλλου; (b) Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου φιλμ γραφενίου που έχει μεταφερθεί σε υπόστρωμα πυριτίου όπου φαίνονται περιοχές με 1/2/3 στρώματα⁵³.

Μια παραλλαγή της παραπάνω μεθόδου αποτελεί η ενισχυμένη με πλάσμα χημική εναπόθεση ατμών (PECVD). Κατά τη διαδικασία αυτή ο Obratzov χρησιμοποιώντας πυρίτιο ως βάση και νικέλιο, βολφράμιο, μολυβδένιο και άλλα μέταλλα ως υπόστρωμα με ένα μίγμα μεθανίου/υδρογόνου συνέθεσε νανοδομημένες ανθρακικές δομές παρόμοιες με του γραφίτη (nanostructured graphite-like carbon) με χρήση πλάσματος συνεχούς ρεύματος⁵⁴ (Εικόνα 2.11).

⁵³Li, X. S.; Cai, W. W.; An, J. H.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D. X.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S.; *Science*, **2009**, *324*, 1312

⁵⁴Obratzov, A. N.; Zolotukhin, A. A.; Ustinov, A. O.; Volkov, A. P.; Svirko, Y.; Jefimovs, K.; *Diamond Related Mater.*, **2003**, *12*, 917



Εικόνα 2.11. Εικόνες από PECVD, με συνεχούς ρεύματος πλάσμα, (a) με καθαρό υδρογόνο (650V/7A), και με μίγμα υδρογόνου/μεθανίου (b) 8% μεθάνιο (750V/6A) (c) 25%μεθάνιο (850V/5A)⁵⁴.

Ένα χρόνο αργότερα αναφέρεται και η πρώτη σύνθεση γραφενίου ενός/δύο στρωμάτων με τη χρήση ραδιοσυχνοτήτων πλάσματος^{55,56} (Εικόνα 2.12). Κατά την τεχνική αυτή μέχρι σήμερα έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα υποστρώματα όπως πυρίτιο, βολφράμιο, μολυβδαίνιο, ζιρκόνιο, τιτάνιο κ.α. χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη επεξεργασία του υποστρώματος. Τα φύλλα του γραφενίου συντίθενται σε ένα μίγμα μεθανίου/υδρογόνου διαφόρων αναλογιών με ένταση πλάσματος 900W και θερμοκρασία υποστρώματος 680°C. Η απλότητα της συγκεκριμένης μεθόδου την έχει κάνει ιδιαίτερα δημοφιλή για τη σύνθεση φύλλων γραφενίου^{55,56,57,58,59}.

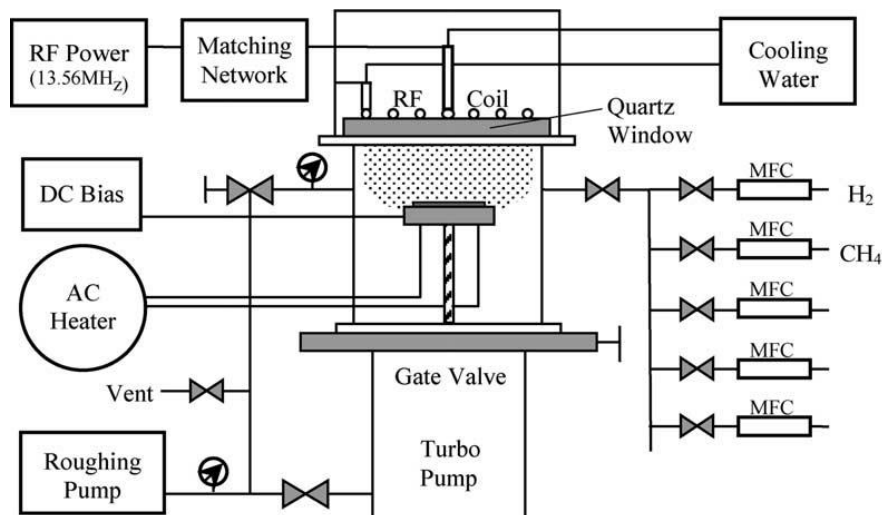
⁵⁵Wang, J. J.; Zhu, M. Y.; Outlaw, R. A.; Zhao, X.; Manos, D. M.; Holloway, B. C.; *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 1265

⁵⁶Wang, J. J.; Zhu, M. Y.; Outlaw, R. A.; Zhao, X.; Manos, D. M.; Holloway, B. C.; *Carbon*, **2004**, 42, 2867

⁵⁷Hiramatsu, M.; Shiji, K.; Amano, H.; Hori, M.; *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 4708

⁵⁸Zhu, M.; Wang, J.; Holloway, B. C.; Outlaw, R. A.; Zhao, X.; Hou, K.; Shutthanandan, V.; Manos, D. M.; *Carbon*, **2007**, 45, 2229

⁵⁹Wang, C.; Yang, S.; Wang, Q.; Wang, Z.; Zhang, J.; *Nanotechnology*, **2008**, 19, 225709



Εικόνα 2.12. Σχηματική αναπαράσταση συσκευής PECVD με πλάσμα ραδιοσυχνότητας⁵⁶.

2.2.2.3. Θερμική Αποσύνθεση Καρβιδίου του Πυριτίου (SiC)

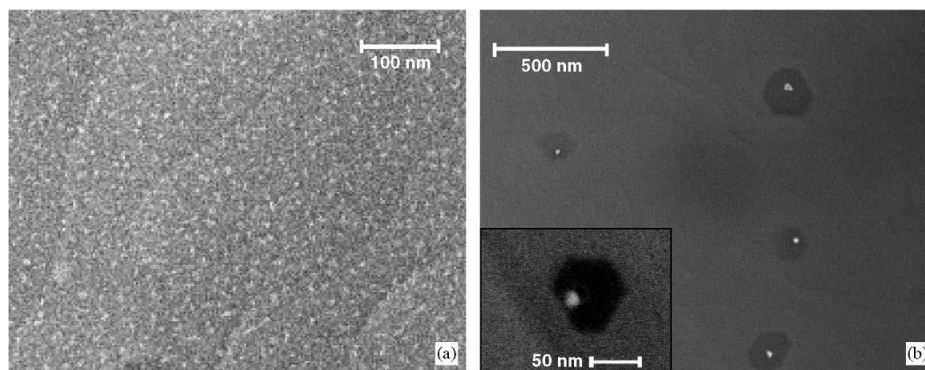
Η μέθοδος αυτή αποτελεί μία από τις δημοφιλέστερες για την σύνθεση φύλλων γραφενίου^{43,44,45,46}. Κατά τη μέθοδο αυτή το γραφένιο αναπτύσσεται όταν αποικοδομείται θερμικά επιφάνεια, χαραγμένου (etched) με υδρογόνο, H-SiC στους 1250-1450°C για σύντομο χρονικό διάστημα (1-20 λεπτά)^{60,61} (Εικόνα 2.13). Μεγάλη εξέλιξη αυτής της μεθόδου αποτελεί η ανάπτυξη συνεχόμενων φύλλων γραφενίου (τάξης κάποιων χιλιοστών) από επικαλυμμένο με νικέλιο υπόστρωμα καρβιδίου του πυριτίου σε θερμοκρασίες κατά προσέγγιση 750°C. Η τεχνική αυτή δύναται να οδηγήσει στην ανάπτυξη φύλλων γραφενίου μεγάλου μεγέθους^{62,63} σε επίπεδα βιομηχανικής κλίμακας. Ένα από τα προβλήματα που πρέπει να λυθούν πριν “υιοθετηθεί” η συνθετική μέθοδος από την βιομηχανία είναι ο πλήρης έλεγχος του πάχους των στρωμάτων του γραφενίου σε ολόκληρη την επιφάνειά του.

⁶⁰Wu, Z.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H.; *Carbon*, **2009**, *47*, 493

⁶¹Rollings, E.; Gweon, G. H.; Zhou, S. Y.; Mun, B. S.; McChesney, J. L.; Hussain, B. S.; Fedorov, A. V.; et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, *67*, 2172

⁶²Juang, Z.-Y.; Wu, C.-Y.; Lo, C.-W.; Chen, W.-Y.; Huang, C.-F.; Hwang, J.-C.; Chen, F.-R.; et al., *Carbon*, **2009**, *47*, 2026

⁶³Emtsev, K. V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G. L.; Ley, L.; McChesney, J. L.; et al., *Nature Mater.*, **2009**, *8*, 203



Εικόνα 2.13. Εικόνες SEM φύλλων γραφενίου ανεπτυγμένα από θερμική αποσύνθεση καρβυδίου του πυριτίου (b) περιοχή με αδιευκρίνιστες δομές που χαρακτηρίζονται από εξαγωνικού τύπου γεωμετρία, που υποδεικνύουν το εξαγωνικό πλέγμα του υποστρώματος⁶¹

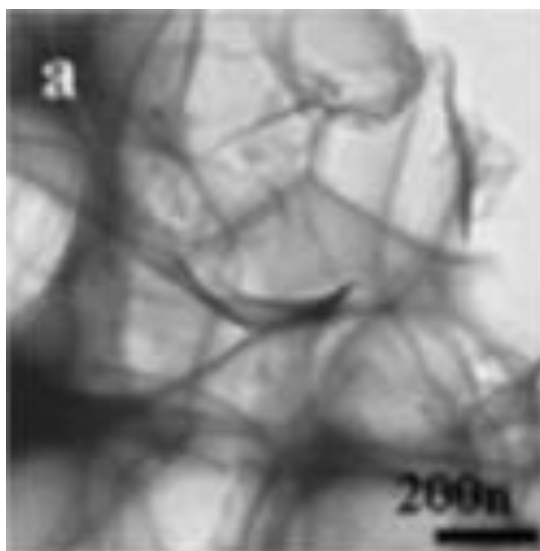
2.2.2.4. Χημικές Μέθοδοι

Πέρα από τις προαναφερθέντες μεθόδους ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η σύνθεση γραφενίου μέσω χημικών μεθόδων^{43,44,45,46}. Ο Horiuchi αναφέρει τη δυνατότητα να ληφθούν φύλλα γραφενίου κατά τη διαδικασία σύνθεσης νανοφίλμ άνθρακα από φυσικό γραφίτη. Η επεξεργασία του φυσικού γραφίτη με οξειδωτικά μέσα και ο καθαρισμός που ακολουθεί είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός κολλοειδούς διαλύματος σε μεθανόλη από το οποίο μετά από διαδοχικές φυγοκεντρίσεις προέκυψαν λεπτότερα φύλλα από το αιώρημα. Το αποτέλεσμα ήταν να προκύψουν γραφένια με 1-6 στρώματα⁶⁴. Μία άλλη διαδικασία που ακολουθείται προκύπτει αν ανάμεσα στα στρώματα του γραφίτη παρεμβληθούν θειικό και νιτρικό οξύ και στη συνέχεια ακολουθήσει απότομη θέρμανση στους 1000°C. Η διαδικασία αυτή οδηγεί στην γρήγορη (εκρηκτική) εξάτμιση των μορίων των οξέων οδηγώντας τελικά στην σύνθεση γραφενικών φύλλων⁶⁵. Η διαδικασία που εισήγαγε ο Coucair κατά την οποία νάτριο και αιθανόλη (μοριακή αναλογία 1:1) αντιδρούν και σχηματίζουν ένα πρόδρομο γραφενίου που στη συνέχεια πυρολύεται γρήγορα, θεωρείται σημαντική αφού οδηγεί στην παρασκευή γραφενίου με απόδοση 0.1g ανά κυβικό εκατοστό (cm³ ή ml) αιθανόλης ενδεικτικό της καταλληλότητας της μεθόδου για παραγωγή γραφενίου σε μεγάλη κλίμακα⁶⁶ (Εικόνα 2.14).

⁶⁴Horiuchi, S.; Gotou, T.; Fujiwara, M.; Asaka, T.; Yokosawa, T.; Matsui, Y.; *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 2403

⁶⁵Yuan, G. D.; Zhang, W. J.; Yang, Y.; Tang, Y. B.; Li, Y. Q.; Wang, J.X.; Meng, X. M.; He; Z. B.; et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *467*, 361

⁶⁶Choucair, M.; Thordarson, P.; Stride, J. A.; *Nature Nanotechnol.*, **2009**, *4*, 30



Εικόνα 2.14. Εικόνα TEM συσσωματωμένων φύλλων γραφενίου συντεθειμένα με χημικό τρόπο⁶⁶.

2.2.2.5. Σύνθεση Οξειδίων του Γραφενίου

Η σύνθεση των οξειδίων του γραφενίου^{43,44,45,46} γενικά βασίζεται σε τρεις μεθόδους που εισήχθησαν από τους Bordie^{67,68}, Staudenmaier^{67,69}, Hummers^{67,70}. Στις δύο πρώτες μεθόδους χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός χλωρικού καλίου (KClO_3) με νιτρικό οξύ (HNO_3) για την οξείδωση του γραφίτη ενώ στην τελευταία η οξείδωση πραγματοποιείται με συνδυασμό υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4) και θειικού οξέως (H_2SO_4).

Οι πολικές δραστικές ομάδες του οξυγόνου που υπάρχουν στα οξείδια του γραφενίου του προσδίδουν υδροφιλικότητα οπότε μπορούν να αποφυλλοποιηθούν σε διάφορους διαλύτες και να διασπαρθούν αρκετά ικανοποιητικά σε νερό⁷¹. Αιωρήματα φύλλων οξειδίων του γραφενίου μπορούν να επιτευχθούν σε διάφορους διαλύτες με ανάδευση ή/και επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων. Από το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να ληφθεί γραφένιο μέσω χημικής αναγωγής του αιωρήματος του οξειδίου του γραφενίου με χρήση υδραζίνης (hydrazine)^{67,72}, υδροκινόνης^{67,73}, τετραϋδροβορικού νατρίου (NaBH_4)^{67,74,75} και ασκορβικού

⁶⁷Choi, W. ; Lahiri, I. ; Seelaboyina, R.; Kang, Y. S.; Crit. Rev. in Solid State and Mat. Sc., **2010**, 35, 52

⁶⁸Brodie, B. C.; *Ann. Chim. Phys.* **1860** , 59 , 466

⁶⁹Staudenmaier, L.; *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1898** , 31 , 1481

⁷⁰Hummers, W. S.; Offeman, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1958** , 80 , 1339

⁷¹Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D.; *Langmuir*, **2008** , 24 , 10560

⁷²Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S.; *Carbon*, **2007** , 45 , 1558

⁷³Wang, G. X.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X. L.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J.; *J. Phys. Chem. C* **2008** , 112, 8192

⁷⁴Si, Y.; Samulski, E. T.; *Nano Lett.* **2008** , 8, 1679

⁷⁵Shin, H.-J.; Kim, K. K.; Benayad , A.; Yoon, S.-M.; Park, H. K.; Jung, I.-S.; Jin, M. H.; Jeong, H.-K.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H.; *Adv. Funct. Mater.* **2009** , 19 , 1987

οξέος^{67,76}. Ο συνδυασμός τετραϋδροβορικού νατρίου (NaBH₄) και επεξεργασία με θειικό οξύ και θερμική αναγωγή οδηγεί σε γραφένια υψηλής καθαρότητας⁷⁷. Ακόμη έχει αναφερθεί η χρήση θερμότητας ως ένας οικονομικός τρόπος αναγωγής των οξειδίων του γραφενίου^{78,79} καθώς επίσης και η χρήση ηλεκτρο-αναγωγής για την απομάκρυνση των δραστικών ομάδων του οξυγόνου⁸⁰.

2.2.3. Ιδιότητες Γραφενίων

2.2.3.1. Ηλεκτρικές – Οπτικές Ιδιότητες

Τα γραφένια παρουσιάζουν όπως και οι νανοσωλήνες άνθρακα εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες^{41,43,44,83}. Η ευκινησία των ηλεκτρονίων στα γραφιτικά φύλλα μπορεί να ξεπεράσει τα 2000 cm²/V s, σε θερμοκρασία δωματίου οδηγώντας σε κβαντικά φαινόμενα Hall^{81,82,83}. Το γεγονός αυτό κατέστησε τα γραφένια ως εναλλακτικό υλικό για τους νανοσωλήνες άνθρακα σε τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (field-effect transistors FET)⁸⁴. Να αναφερθεί ότι η ευκινησία των ηλεκτρονίων είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας με τις τιμές της να διατηρούνται για εύρος θερμοκρασιών από 10-100K. Σε αντίθεση με τον γραφίτη από τον οποίο προέρχονται τα γραφένια παρουσιάζουν υψηλή διαφάνεια όσο ο αριθμός των στρωμάτων τους ελαττώνεται⁸⁵. Αυτός ο μοναδικός συνδυασμός ιδιοτήτων των γραφενίων τα καθιστά ιδανικά χαμηλού κόστους υλικά για διάφανα αγωγίμα υλικά όπως υγρούς κρυστάλλους, ηλεκτρόδια για ηλιακές κυψέλες, εύκολα επεξεργάσιμα ευλύγιστα ηλεκτρόδια καθώς και ως εναλλακτικό υλικό έναντι του οξειδίου ινδίου-κασσιτέρου^{86,87,88}. Τέλος, πρέπει

⁷⁶Dua, V.; Surwade, S. P.; Ammu, S.; Agnihotra, S. R.; Jain, S.; Roberts, K. E.; Park, S.; Ruoff, R. S.; Manohar, S. K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 122, 2200

⁷⁷Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M.; *Nat. Chem.* **2009**, 1, 403

⁷⁸McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prudhomme, R. K.; Aksay, I. A.; *Chem. Mat.* **2007**, 19, 4396

⁷⁹Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera – Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prudhomme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A.; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 8535

⁸⁰Zhou, M.; Wang, Y. L.; Zhai, Y. M.; Zhai, J. F.; Ren, W.; Wang, F. A.; Dong, S. J.; *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 6116

⁸¹Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I.V.; et al., *Nature*, **2005**, 438, 197

⁸²Zhang, Y.B.; Tan, Y.W.; Stormer, H.L.; Kim, P.; *Nature*, **2005**, 438, 201

⁸³Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin E.; *Carbon*, **2010**, 48, 2127

⁸⁴Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; et al. *Science* **2004**, 306, 666

⁸⁵Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F.M.; Sun, Z.; De, S.; et al., *Nat. Nano*, **2008**, 3, 563

⁸⁶Blake, P.; Brimicombe, P.D.; Nair, R.R.; Booth, T.J.; Jiang, D.; Schedin, F.; et al., *Nano Letters*, **2008**, 8, 1704

⁸⁷Wang, X.; Zhi, L.; Mullen, K.; *Nano Letters*, **2008**, 8, 323

⁸⁸Chen, J.H.; Ishigami, M.; Jang, C.; Hines, D.R.; Fuhrer, M.S.; Williams, E.D.; *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3623

να αναφερθεί πως στην περίπτωση των χημικά τροποποιημένων γραφενίων οι ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες παρουσιάζουν μεγάλες μεταβολές με αποτέλεσμα πολλές φορές τροποποιημένα γραφένια να παρουσιάζουν πολύ μικρή ή μηδενική αγωγιμότητα. Είναι προφανές ότι σε αυτή την περίπτωση το εύρος και το είδος της χημικής τροποποίησης διαδραματίζει σημαντικό ρόλο.

2.2.3.2. Μηχανικές Ιδιότητες

Τα γραφένια όπως ο γραφίτης και οι νανοσωλήνες άνθρακα αναμένεται να παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες^{41,43,44,83}. Συγκεκριμένα τα γραφένια παρουσιάζουν δυσκαμψία της τάξης των 300-400 N/m με όριο δύναμης θραύσης περίπου 42 N/m, παράλληλα το μέτρο ελαστικότητας έχει μετρηθεί σε 0.5-1.0TPa τιμή λίγο μικρότερη από αυτή για τους νανοσωλήνες άνθρακα⁸⁹. Το σημαντικό στην περίπτωση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι πως ακόμη και τα οξείδια του γραφενίου, παρά τις ατέλειες στο γραφιτικό τους πλέγμα, παρουσιάζουν εξαιρετικά μεγάλες τιμές μέτρου ελαστικότητας (~0.25TPa)⁹⁰. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το μικρό κόστος αλλά και την ευκολία της ενσωμάτωσης των οξειδίων των γραφενίων σε μίγματα με άλλα υλικά τα καθιστά ιδανικό πληρωτικό υλικό για μηχανική ενίσχυση καθώς επίσης και ως ιδανικό υλικό για αισθητήρες πίεσης^{91,92,93}.

2.3. Σύνθετα Πολυμερών με Νανοδομές Άνθρακα

2.3.1. Εισαγωγή

Στα τέλη του 20^{ου} και ιδιαίτερα στις αρχές του 21^{ου} αιώνα η ανάγκη για την ανάπτυξη νανოსύνθετων υλικών έγινε επιτακτική. Η ανακάλυψη ότι πολλά υλικά εμφανίζουν διαφορετική σχέση δομής/ιδιοτήτων σε νανοδιαστάσεις καθώς και η ανακάλυψη νέων υλικών στην νανοκλίμακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο και άλλα νανοϋλικά, οδήγησε στην ανάπτυξη της επιστήμης και τεχνολογίας των υλικών λόγω της μελέτης των ιδιοτήτων όταν αυτά τα νανοϋλικά ενσωματωθούν σε κατάλληλες μήτρες (πολυμερικές, μεταλλικές, κεραμικές κ.α.).

Σύνθετο είναι ένα υλικό το οποίο αποτελείται από δύο, τουλάχιστον, διακριτές φάσεις με αυτή που βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία να αποτελεί τη μήτρα (matrix) και την άλλη το πληρωτικό υλικό (filler). Ο τελικός στόχος αυτού του συνδυασμού είναι το

⁸⁹Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J.W.; Hone, J.; *Science*, **2008**, *321*, 385

⁹⁰Gomez-Navarro, C.; Burghard, M.; Kern, K.; *Nano Letters*, **2008**, *8*, 2045

⁹¹Cai, D.; Yusoh, K.; Song, M.; *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 085712

⁹²Ansari, S.; Giannelis, E.P.; *J. Polym. Sci. Pt B – Polym. Phys.*, **2009**, *47*, 888

⁹³Yang, Y.G.; Chen, C.M.; Wen, Y.F.; Yang, Q.H.; Wang, M.Z.; *New Carbon Mater.*, **2008**, *23*, 193

τελικό σύνθετο υλικό να συνδυάζει, όλες ή ικανοποιητικό μέρος, των ιδιοτήτων όλων των επιμέρους στοιχείων που το αποτελούν. Στην περίπτωση των νανοσύνθετων υλικών το πληρωτικό υλικό έχει διαστάσεις νανοκλίμακας. Μία μεγάλη κατηγορία σύνθετων υλικών αποτελούν εκείνα όπου το ρόλο της μήτρας έχει ένα πολυμερές λόγω της μεγάλης πληθώρας πολυμερών με διαφορετικές ιδιότητες. Εμφανίζονται σύνθετα όπου η μήτρα μπορεί να είναι θερμοπλαστικό, ελαστομερές, θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές ή συνδυασμός τους στην περίπτωση των συμπολυμερών. Ευρέως χρησιμοποιούμενη κατηγορία πληρωτικών υλικών για την ενίσχυση πολυμερικών μητρών αποτελούν οι νανοδομές άνθρακα όπως τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα τελευταία χρόνια το γραφένιο (συμπεριλαμβανομένων και των οξειδίων του γραφενίου καθώς επίσης και τα καρβοξυλιωμένα οξείδια του γραφενίου).

Για τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας με νανοδομές άνθρακα αναφέρονται δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο αλληλεπίδρασης του πληρωτικού υλικού και της μήτρας. Στην πρώτη κατηγορία αναφέρονται τα μίγματα όπου κατατάσσονται σύνθετα υλικά που δεν προκύπτει χημικός δεσμός μεταξύ μήτρας (πολυμερούς) και πληρωτικού υλικού ενώ στην δεύτερη κατηγορία τα εμβολιασμένα όπου σχηματίζεται χημικός δεσμός μεταξύ μήτρας και πληρωτικού υλικού.

2.3.2. Σύνθετα Πολυμερών με Νανοσωλήνες Άνθρακα

2.3.2.1 Σύνθετα που Προκύπτουν Από Απλή Ανάμιξη Μεταξύ Πληρωτικού Υλικού και Πολυμερικής Μήτρας – Μίγματα

Τα μίγματα αποτελούν την πιο απλή αλλά και πιο διαδεδομένη μορφή συνθέτων πολυμερικής μήτρας με νανοδομές άνθρακα. Σε αυτή την περίπτωση το πολυμερές (συμπολυμερές) που θα αποτελέσει τη μήτρα συντίθεται με όποια μέθοδο πολυμερισμού κριθεί απαραίτητη ακολουθούμενη από την διαδικασία παρασκευής του σύνθετου υλικού. Στην συνέχεια οι νανοδομές άνθρακα διασπείρονται σε κάποιο διαλύτη, καλό για το πολυμερές, με τη βοήθεια λουτρού υπερήχων ενώ λαμβάνει χώρα και η διάλυση του πολυμερούς στον ίδιο διαλύτη. Ακολουθεί ανάμιξη των δύο διαλυμάτων και περαιτέρω επεξεργασία με υπερήχους. Στη συνέχεια ο διαλύτης εξατμίζεται με ταυτόχρονη επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων ή με συνεχή έντονη ανάδευση. Η συνεχής επεξεργασία του διαλύματος με υπερήχους ή η συνεχή ανάδευση είναι απαραίτητη ώστε να μην καταβυθιστούν οι νανοσωλήνες άνθρακα λόγω της μη ή μικρής δυνατότητας διασποράς τους. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη λαμβάνεται το τελικό σύνθετο υλικό⁷.

Η συγκεκριμένη διαδικασία φαινομενικά είναι απλή ενέχει όμως σημαντικά και πολλά προβλήματα. Το μεγαλύτερο από αυτά συνδέεται με την εκτεταμένη χρήση λουτρού

υπερήχων αφού η παρατεταμένη επεξεργασία των πολυμερών καθώς και των νανοδομών άνθρακα με υπερήχους μπορεί να οδηγήσει στην μερική αλλά και στην ολική καταστροφή τους. Ένα ακόμη πρόβλημα αποτελεί το γεγονός ότι το τελικό σύνθετο υλικό δεν παρουσιάζει ομοιογένεια ως προς την κατανομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρά τα προβλήματα της μεθόδου τα σύνθετα αυτού του τύπου αποτελούν μεγάλο μέρος των σύνθετων πολυμερικών υλικών με νανοσωλήνες άνθρακα λόγω των σημαντικά καλύτερων ιδιοτήτων του τελικού υλικού σε σχέση με το πρόδρομο πολυμερές της μήτρας καθώς και της σχετικής ευκολίας παρασκευής του.

2.3.2 Σύνθετα που Προκύπτουν Μέσω Χημικού Δεσμού Μεταξύ Πληρωτικού Υλικού και Πολυμερικής Μήτρας

Στην πιο προηγμένη τεχνολογικά κατηγορία ανήκουν τα σύνθετα πολυμερών με νανοσωλήνες άνθρακα που σχηματίζονται μέσω χημικών δεσμών. Λόγο της ύπαρξης του χημικού δεσμού οι νανοσωλήνες άνθρακα από αδιάσπαρτοι στους περισσότερους κοινούς διαλύτες αποκτούν διαλυτότητα ενώ παρατηρείται βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών με σημαντική ενίσχυση κυρίως της θερμικής τους σταθερότητας καθώς και των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Ανάλογα με την συνθετική πορεία που ακολουθείται για την παρασκευή αυτού του τύπου συνθέτων υλικών διακρίνονται δύο μεγάλες κατηγορίες: ο “εμβολιασμός από” (“grafting from”) και ο “εμβολιασμός προς” (“grafting to”) με κάθε μία από αυτές τις κατηγορίες να παρουσιάζει τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της. Το μεγαλύτερο πρόβλημα προκύπτει από την αδυναμία εφαρμογής της μεθόδου στη βιομηχανία και από την μεγάλη ποσότητα διαλυτών που απαιτούνται.

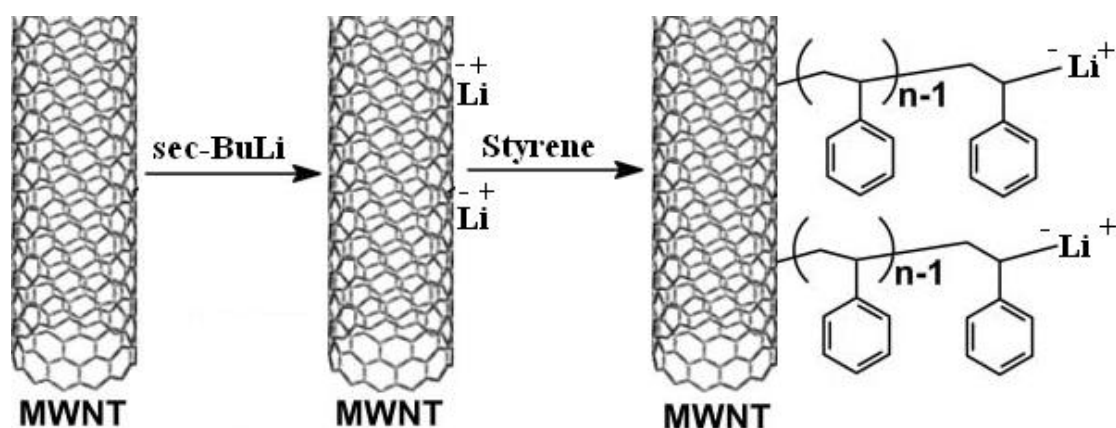
2.3.2.1 “Εμβολιασμός Από”

Στην μέθοδο “εμβολιασμός από” ο πολυμερισμός του μονομερούς ξεκινάει από την επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα και αναφέρθηκε για πρώτη φορά στη βιβλιογραφία από τον Viswanathan και τους συνεργάτες του και αργότερα από άλλες ομάδες⁹⁴. Σε αυτή την περίπτωση οι νανοσωλήνες άνθρακα μετά από κατάλληλη επεξεργασία μετατρέπονται σε μακροαπαρχητές ή μακροεκκινητές για τον ανιοντικό πολυμερισμό του μονομερούς. Συγκεκριμένα, νανοσωλήνες άνθρακα που έχουν ξηρανθεί και δεν έχουν υποστεί κάποια επεξεργασία (pristine carbon nanotubes) διασπείρονται σε καθαρό κυκλοεξάνιο μέσω

⁹⁴Viswanathan, G.; Chakrapani, N.; Yang, H.; Wei, B.; Chung, H.; Cho, K.; Ryu, C.Y.; Ajayan, P.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9258; Priftis, D.; Sakellariou, G.; Baskaran, D.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N.; *Soft Mater*, **2009**, 5, 4972; Baskaran, D.; Sakellariou, G.; Mays, J.W.; Bratcher, M.S.; *J Nanosci Nanotechnol.*, **2007**, 7, 1560; Sakellariou, G.; Priftis, D.; Baskaran, D.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 677

κατεργασίας σε λουτρό υπερήχων. Στη συνέχεια προστίθεται στο αιώρημα δευτεροταγές βουτυλλίθιο (sec-BuLi) και ακολουθεί περαιτέρω επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων στους 48°C για 2ώρες μετά το πέρας των οποίων στο διάλυμα προστίθεται το μονομερές με ταυτόχρονη έναρξη του πολυμερισμού του (Εικόνα 2.15).

Η όλη διαδικασία, όπως είναι προφανές, ακολουθεί το πρότυπο του ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό με τη χρήση οργανολιθιακών απαρχητών με τους επεξεργασμένους με βουτυλλίθιο νανοσωλήνες να αποτελούν ένα είδος οργανολιθιακού μακροαπαρχητή ή μακροεκκινητή.



Εικόνα 2.15. Σχηματική αναπαράσταση συνθετικής πορείας “εμβολιασμού από” για πολυστυρένιο⁹⁴.

Το μεγάλο ποσοστό εμβολιασμού του πολυμερούς με νανοσωλήνες άνθρακα καθιστά αυτή τη μέθοδο ικανοποιητική αλλά οι δυσκολίες και τα προβλήματα που παρουσιάζει την καθιστούν δύσχερη. Η μεγαλύτερη δυσκολία έγκειται στο γεγονός ότι οι χειροποίητοι γυάλινοι αντιδραστήρες πολυμερισμού παρουσιάζουν μεγάλο ποσοστό θραύσης κατά την πολύωρη επεξεργασία στο λουτρό υπερήχων. Ένα ακόμη πρόβλημα πολύ μικρότερης κλίμακας που σχετίζεται και πάλι με την επεξεργασία στο λουτρό υπερήχων είναι το γεγονός πως μέρος των νανοσωλήνων αποικοδομείται μηχανικός κατά την επεξεργασία με το λουτρό υπερήχων. Ένα επιπρόσθετο πρόβλημα που προκύπτει από τη συγκεκριμένη συνθετική πορεία είναι το γεγονός ότι το μοριακό βάρος του πολυμερούς του τελικού σύνθετου υλικού δεν μπορεί να προσδιοριστεί με τις συνήθεις μεθόδους χαρακτηρισμού αφού παράλληλα με το εμβολιασμένο πολυμερές προκύπτει και σημαντικό ποσοστό μη εμβολιασμένου πολυμερούς από τυχών δευτεροταγές βουτυλλίθιο που δεν αντέδρασε με τους νανοσωλήνες άνθρακα και παρέμεινε ενεργό στο διάλυμα.

2.3.2.2 “Εμβολιασμός Προς”

Για την μέθοδο του “εμβολιασμού προς” συντίθεται πρώτα το πολυμερές, με τον επιθυμητό τρόπο πολυμερισμού, και στην συνέχεια μέσω κατάλληλης χημικής κατεργασίας ακολουθεί ο εμβολιασμός του πολυμερούς στους νανοσωλήνες άνθρακα. Για μη επεξεργασμένους/ενεργοποιημένους νανοσωλήνες άνθρακα (pristine carbon nanotubes) υπάρχουν δύο μεγάλες κατηγορίες σύνθεσης: η πρώτη με χρήση ριζικού πολυμερισμού και 1-οξο-2,2,6,6-τετραμεθυλ-πιπεριδίνη (TEMPO) και αυτή του ανιοντικού πολυμερισμού με χρήση οργανολιθιακών απαρχητών⁹⁵.

Για την πρώτη συνθετική πορεία συντίθεται αρχικά το πολυμερές μέσω ριζικού πολυμερισμού με ενδιάμεσα νιτροξειδία μέσω της χρήσης TEMPO. Στη συνέχεια, μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού, οι νανοσωλήνες άνθρακα διασπείρονται, με χρήση λουτρού υπερήχων, σε διαλύτη ίδιο με το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε στον πολυμερισμό και αναμιγνύονται με το πολυμερές. Ακολουθεί θέρμανση του μίγματος, με παράλληλη ανάδευση, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 95°C με σκοπό να ενεργοποιηθεί το TEMPO και να πραγματοποιηθεί ο εμβολιασμός. Μειονέκτημα της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι με αυτή τη μέθοδο πολυμερισμού προκύπτουν πολυμερή με μεγάλες κατανομές μοριακών βαρών ($I > 1,1$).

Στην δεύτερη συνθετική πορεία το πολυμερές συντίθεται ανιοντικά, μέσω της τεχνικής υψηλού κενού με χρήση οργανολιθιακών απαρχητών, και στο πολυμερές το ποίο έχει “ζωντανά” άκρα^{96,97,98,99}. Στη συνέχεια προστίθενται οι νανοσωλήνες άνθρακα και το μίγμα επεξεργάζεται για πέντε (5) λεπτά σε λουτρό υπερήχων και στη συνέχεια αφήνεται υπό ανάδευση στους 40°C για τρεις (3) ημέρες μέχρι να ολοκληρωθεί η αντίδραση (Εικόνα 2.16.) Μετά το πέρας της αντίδρασης ακολουθεί τερματισμός με μεθανόλη, απομάκρυνση του διαλύτη με εξάτμιση και ξήρανση του σύνθετου σε φούρνο κενού. Μέσω αυτής της διαδικασίας προκύπτουν πολυμερή με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά και μικρές κατανομές μοριακών βαρών ($I < 1,1$).

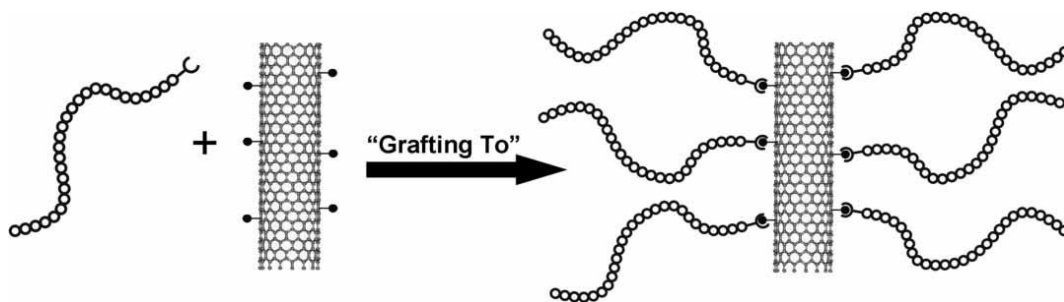
⁹⁵Homenick, C.M.; Lawson, G.; Adronov, A.; *Polymer Reviews* **2007**, 47, 265

⁹⁶Liu, C.I.; Huang, H.M.; Chang, C.Y.; Tsai, H.C.; Hsu, C.H.; Tsiang, R.C.C.; *Macromolecules* **2004**, 37, 283

⁹⁷Mountrichas, G.; Pispas, S.; Tagmatarchis, N.; *Materials Science and Engineering B* **2008**, 152, 40

⁹⁸Tsubokawa, N.; *Polymer Journal* **2005**, 37, 637

⁹⁹Mountrichas, G.; Pispas, S.; Tagmatarchis, N.; *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7595



Εικόνα 2.16. Σχηματική αναπαράσταση συνθετικής πορείας “εμβολιασμού προς”⁹⁵.

2.3.3. Σύνθετα Πολυμερών με Γραφένια / Τροποποιημένα Γραφένια

2.3.3.1 Σύνθετα που Προκύπτουν από Απλή Ανάμιξη Πληρωτικού Υλικού και Πολυμερικής Μήτρας – Μίγματα

Όπως και στην περίπτωση των νανοςωλήνων άνθρακα έτσι και εδώ λόγω της ευκολίας στην παρασκευή το μεγαλύτερο ενδιαφέρον έχουν συγκεντρώσει τα μίγματα^{45,46}. Η διαδικασία σύνθεσης είναι παρόμοια με αυτή της περίπτωσης με νανοςωλήνες άνθρακα. Εδώ παρουσιάζεται μια δυσκολία λόγω της τάσης των φύλλων του καθαρού γραφενίου να συμπλοκοποιούνται με αποτέλεσμα η διασπορά τους σε διαλύτες να είναι από ελάχιστη μέχρι ανύπαρκτη παρά την παρατεταμένη επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων. Αυτή η δυσκολία υπερνικάται με την χρήση τροποποιημένων γραφενίων (οξειδίων του γραφενίου ή καρβοξυλιωμένων γραφενίων) αφού αυτά παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα σε κάποιους διαλύτες. Οπότε με παράλληλη χρήση λουτρού υπερήχων επιτυγχάνεται ένα αιώρημα νανοφύλλων τροποποιημένου γραφενίου. Η περαιτέρω διαδικασία είναι παρόμοια με την διαδικασία που ακολουθείται και στα μίγματα με νανοςωλήνες άνθρακα οπότε και τα δύο διαλύματα να ανακατεύονται μεταξύ τους και ο διαλύτης να απομακρύνεται με παράλληλη ανάδευση. Υπάρχουν δύο ακόμη τρόποι ανάκτησης του νανοσύνθετου υλικού μέσω καταβύθισης σε μη διαλύτη και μέσω φιλτραρίσματος. Σε όλες τις περιπτώσεις οι ομάδες με τις οποίες έχει τροποποιηθεί το γραφένιο, ο χρόνος επεξεργασίας σε λουτρό υπερήχων όπως επίσης και η συγκέντρωσή τους στο τελικό σύνθετο προϊόν διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην επιτυχή παρασκευή του σύνθετου υλικού¹⁰⁰. Μία ακόμη διαδικασία παρασκευής συνθέτων αυτού του τύπου είναι η ενσωμάτωση των γραφενίων / τροποποιημένων γραφενίων σε τήγμα του πολυμερούς με χρήση μικρο-μηχανημάτων εξώθησης τήγματος¹⁰¹. Σε αυτή την περίπτωση οι συνθήκες της εξώθησης (θερμοκρασία, πίεση, τύπος κοχλία) εξαρτώνται από το προς ενσωμάτωση πολυμερές.

¹⁰⁰Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; et al., *Nature*, **2006**, 442, 282

¹⁰¹Kim, H.; Macosko, Ch. W.; *Polymer*, **2009**, 50, 3797

2.3.3.2. Σύνθετα που Προκύπτουν Μέσω Χημικού Δεσμού Μεταξύ Πληρωτικού Υλικού και Πολυμερικής Μήτρας

Και σε αυτή την κατηγορία πληρωτικού υλικού όπως και στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα τα δυσκολότερα σε σύνθεση νανοςύνθετα υλικά αποτελούν αυτά που σχηματίζονται μέσω χημικών δεσμών. Εδώ βέβαια λόγω της μεγάλης τάσης των γραφενίων να συσσωματώνονται και να μην διασπείρονται εύκολα σε διαλύτες η χρήση τροποποιημένων γραφενίων απλοποιεί την διαδικασία. Η ύπαρξη χημικού δεσμού ωθεί τα γραφένια/τροποποιημένα γραφένια από αδιάλυτα ή μερικώς διαλυτά στους περισσότερους κοινούς διαλύτες να αποκτούν διαλυτότητα καθώς και να παρατηρείται περαιτέρω βελτίωση των ιδιοτήτων των πολυμερών με ενίσχυση της θερμικής τους σταθερότητας καθώς και των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Οι κατηγορίες που διακρίνονται είναι δύο ανάλογα με την συνθετική πορεία που ακολουθείται για την παρασκευή αυτού του τύπου συνθέτων υλικών όπως και στην προηγούμενη περίπτωση με τους νανοσωλήνες άνθρακα: ο “εμβολιασμός από” (“grafting from”) και ο “εμβολιασμός προς” (“grafting to”) με κάθε μία από αυτές τις κατηγορίες να παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα αντίστοιχα.

2.3.3.2.1. “Εμβολιασμός Από”

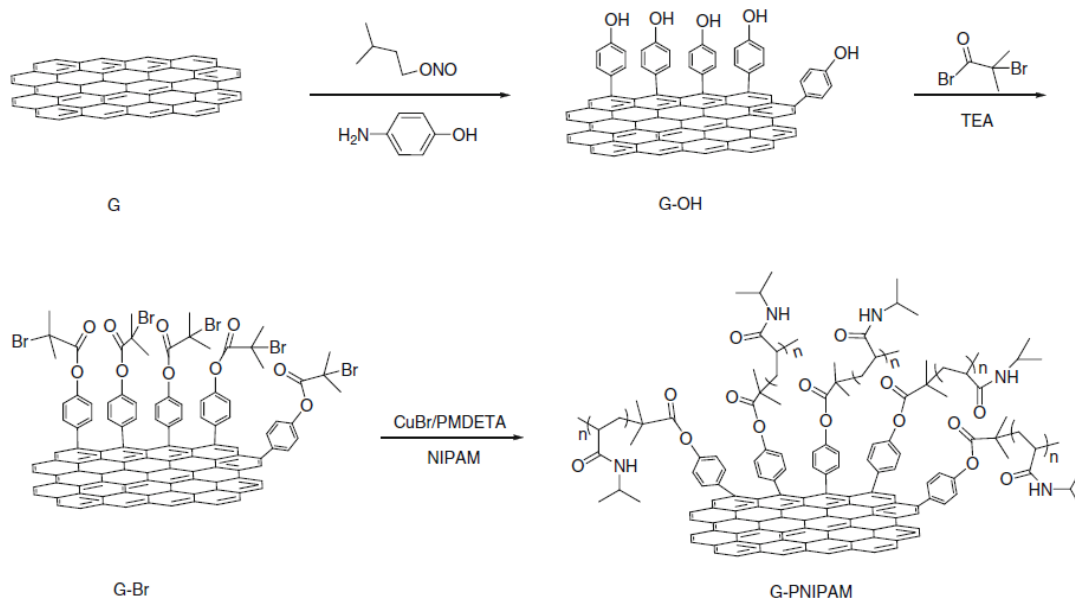
Σε αυτή την κατηγορία ο πολυμερισμός του μονομερούς ξεκινάει από την επιφάνεια κατάλληλα τροποποιημένων φύλλων γραφενίου^{45,46,102,103,104} (Εικόνα 2.17). Εδώ τα νανοφύλλα μετά την τροποποίησή τους μπορούν να συμπεριφερθούν ως μακροαπαρχητές ή μακροεκκινητές για τον πολυμερισμό των μονομερών, συνήθως μέσω κυρίως “ζωντανού” ριζικού πολυμερισμού μεταφοράς ατόμων (ATRP) ή/και νιτροξειδίων (NMP). Τα νανοφύλλα του τροποποιημένου γραφενίου διασπείρονται σε έναν διαλύτη, συνήθως νερό ή διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) όπου εξαιτίας των πλευρικών ομάδων των φύλλων των γραφενίων δρουν ως καλοί διαλύτες. Αν δεν είναι κατάλληλοι οι συγκεκριμένοι διαλύτες για τον πολυμερισμό των μονομερών, σε κάποιο πολικό διαλύτη (όπως το τετραϋδροφουράνιο) αλλά εμφανίζεται έτσι και μικρότερη διαλυτότητα οπότε εφαρμόζεται η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη. Στην συνέχεια και μετά από επεξεργασία σε λουτρό υπερήχων για αρκετό χρόνο ώστε να προκύψει τουλάχιστον ικανοποιητική διασπορά των φύλλων του τροποποιημένου γραφενίου προστίθεται το μονομερές για τον πολυμερισμό. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις

¹⁰²Yang, Y.F.; Wang, J.; Zhang, J.; Liu, J.C.; Yang, X.L.; Zhao, H.Y.; *Langmuir*, **2009**, *25*, 11808

¹⁰³Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, Ch. W.; Ruoff, R. S.; *Polymer*, **2011**, *52*, 5

¹⁰⁴Ren, L.; Huang, S.; Zhang, Ch.; Wang, R.; Tjiu, W. W.; Liu, T.; *J. Nanopart. Res.*, **2012**, *14*, 940

κατά τις οποίες ακολουθείται η διαδικασία του φωτοπολυμερισμού μέσω έκθεσης του διαλύματος σε φως κατάλληλου μήκους κύματος για την έναρξη του πολυμερισμού¹⁰⁵.



Εικόνα 2.17. Γραφική αναπαράσταση εμβολιασμού PNIPAM σε οξείδια του γραφενίου μέσω “ζωντανού” ριζικού πολυμερισμού¹⁰⁴.

Οι παραπάνω μέθοδοι παρασκευής συνθέτων με τροποποιημένα νανοφύλλα γραφενίου βασίζονται σε γνωστές μεθόδους πολυμερισμού διαφόρων μονομερών με μόνη διαφορά ότι τον ρόλο του απαρχητή του πολυμερισμού τον έχουν τα φύλλα του τροποποιημένου γραφενίου. Μέσω των παραπάνω συνθετικών μεθόδων έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σύνθετα αυτού του τύπου με διάφορα πολυμερή. Το κυριότερο μειονέκτημα σε αυτή την περίπτωση είναι η απουσία ή ο μερικός έλεγχος της προόδου του πολυμερισμού με αποτέλεσμα πολυμερή με όχι τόσο καλά προσδιορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά.

2.3.3.2.2. “Εμβολιασμός Προς”

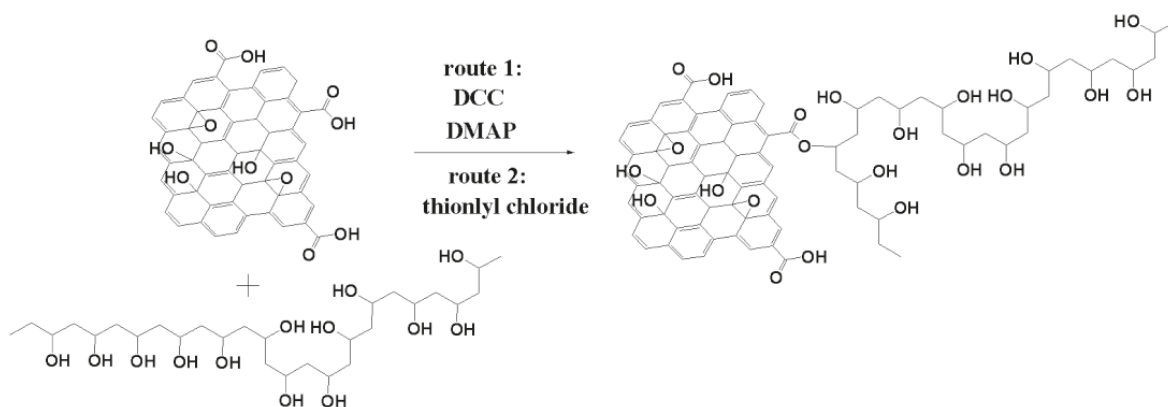
Στην μέθοδο του “εμβολιασμού προς” πραγματοποιείται πρώτα η σύνθεση του πολυμερούς, μέσω γνωστών μεθόδων πολυμερισμού, και στη συνέχεια μέσω κατάλληλης χημικής κατεργασίας ακολουθεί ο εμβολιασμός τους στην επιφάνεια των κατάλληλα τροποποιημένων φύλλων γραφενίων^{45,46,106,107}. Συνήθως, χρησιμοποιούνται γραφένια τροποποιημένα είτε με καρβοξυλικές είτε με αμιδικές ομάδες με τον εμβολιασμό να

¹⁰⁵Steenackers, M.; Gigler, A. M.; Zhang, N.; Deubel, F.; Seifert, M.; Hess, L. H.; Haley, C.; Lim, Y. X.; Loh, K. P.; Garrido, J. A.; Jordan, R.; Stutzmann, M.; Sharp, I. D.; *J. of Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 10490

¹⁰⁶Zhang, B.; Liu, G.; Chen, Y.; Zeng, L.-J.; Zhu, Ch.-X.; Neoh, K.-G.; Wang, Ch.; Kang, E.-T.; *Chem. Eur. J.*; **2011**, *17*, 13646

¹⁰⁷Liu, Y.-T.; Yang J.-M.; Xie, X.-M.; Ye, X.-Y.; *Materials Chemistry and Physics*, **2011**, *130*, 794

πραγματοποιείται μέσω αντιδράσεων εστεροποίησης/αμιδοποίησης¹⁰⁸ (Εικόνα 2.18). Στην βιβλιογραφία τα πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις μεθόδους είναι συνήθως πολυαλκοόλες, πολυβινυλοχλωρίδια και κάποια κατάλληλα τροποποιημένα αγωγίμα πολυμερή¹⁰². Πρόκληση αποτελεί η παρασκευή συνθέτων αυτού του τύπου με πολυμερή που δεν περιέχουν υδροξύλο-ομάδες τα οποία κατόπιν τροποποίησης να μπορούν να εμβολιαστούν στην επιφάνεια καρβοξυλιωμένων γραφενίων, κάτι που αποτέλεσε σημαντικό μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας της παρούσας διδακτορικής διατριβής και θα αναφερθεί σε αυτήν παρακάτω στο πειραματικό μέρος και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 2.18. Αντίδραση εστεροποίησης μεταξύ πολυαλκοόλης και καρβοξυλιωμένου γραφενίου.¹⁰⁸

Το τελικό προϊόν σε αυτή την περίπτωση είναι ένα σύνθετο υλικό πολυμερούς/τροποποιημένου γραφενίου το οποίο παρουσιάζει εξαιρετική διαλυτότητα σε διαλύτες καλούς για το πρόδρομο πολυμερές. Παράλληλα οι ιδιότητές του αποτελούν ένα συνδυασμό των ιδιοτήτων του πρόδρομου πολυμερούς αλλά και του τροποποιημένου γραφενίου.

2.3.4. Προηγμένες Ιδιότητες Σύνθετων Πολυμερών με Νανοδομές Άνθρακα

Τα πολυμερή ανάλογα με την χημική σύσταση, αρχιτεκτονική και μικροδομή τους παρουσιάζουν πολλές και διαφορετικές ιδιότητες. Ένα από τα βασικότερα μειονεκτήματά τους αποτελεί το γεγονός ότι τα περισσότερα παρουσιάζουν μικρή θερμική σταθερότητα. Μέσω του εμβολιασμού των πολυμερών με νανοδομές άνθρακα αυξάνεται, ανάλογα με το πολυμερές και τη νανοδομή του άνθρακα, από λίγο έως αρκετά η θερμική τους σταθερότητα αφού προκαλείται ταχύτερη απαγωγή της θερμότητας από την κύρια μάζα τους¹⁰³.

¹⁰⁸Salavagione, H. J.; Gomez, M. A.; Martinez, G.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 6331

Μία ακόμη σημαντική βελτίωση παρατηρείται στη μηχανική αντοχή αφού τα σύνθετα πολυμερών με νανοδομές άνθρακα παρουσιάζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα πρόδρομα πολυμερή (ίδιων μοριακών χαρακτηριστικών). Αυτό οδηγεί στη σταδιακή αντικατάσταση βαρύτερων, συνήθως μεταλλικών, υλικών με τα νέου τύπου σύνθετα πολυμερών ενισχυμένα με νανοδομές άνθρακα παρέχοντας σημαντικά οφέλη σε διάφορους τομείς¹⁰³.

Παράλληλα, εάν και τα συνήθη πολυμερή είναι μονωτές του ηλεκτρισμού μέσω του εμβολιασμού τους με νανοδομές άνθρακα μπορούν να εμφανίσουν ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τέτοια συμπεριφορά οδηγεί σε νέες εφαρμογές των πολυμερών σε συστήματα υψηλής τεχνολογίας αλλά και σε πιο απλές περιπτώσεις όπως επικαλύψεις επιφανειών που τις απαλλάσσουν από ηλεκτροστατική φόρτιση¹⁰³.

Γίνεται επομένως κατανοητό σε εφαρμογές οι οποίες ήταν απαγορευτικές στην χρήση συνήθων πολυμερών, τώρα, με τη χρήση αυτού του τύπου σύνθετων υλικών μπορούν να γίνουν εφικτές. Σύνθετα υλικά αυτού του τύπου μπορούν να βρουν ή βρίσκουν ήδη εφαρμογή σε τμήματα αεροπλάνων, διαστημοπλοίων, αυτοκινήτων, σε δομικά μέρη μηχανημάτων καθώς και σε πολλές άλλες τεχνολογικά προηγμένες εφαρμογές.



Εικόνα 2.19. *Νανοσύνθετα εξαρτήματα πολυμερούς εμβολιασμένου σε νανοσωλήνες άνθρακα της εταιρίας Akenaka Seisakusho co. Ltd., προϊόν Nanotec®.*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Μοριακός και Μορφολογικός Χαρακτηρισμός

Ο προσδιορισμός της κατανομής μοριακών βαρών των πολυμερών, καθώς και των μέσων μοριακών βαρών τους, είναι απαραίτητος για την πιστοποίηση της ικανοποιητικής σύνθεσής τους, ενώ κρίνεται απαραίτητη η πιστοποίηση συγκεκριμένων ισομερών δομών. Επιπλέον ο μορφολογικός χαρακτηρισμός είναι σημαντικός για τη μελέτη της σχέσης δομής/ιδιοτήτων των τελικών σύνθετων υλικών. Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά σε τεχνικές μοριακού και μορφολογικού χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν και στις αρχές λειτουργίας τους. Οι τεχνικές χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήθηκαν είναι η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC ή GPC), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), η φασματοσκοπία υπερύθρου (IR), η φασματοσκοπία ορατού Raman (Raman spectroscopy), η θερμική σταθμική ανάλυση (TGA), η ηλεκτρονική μικροσκοπία διαπερατότητας (TEM) και η Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD).

3.1. Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC)

Η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (Size Exclusion Chromatography, SEC), που ονομάζεται αλλιώς και χρωματογραφία μέσω πηκτής (Gel Permeation Chromatography, GPC) είναι μία έμμεση μέθοδος προσδιορισμού μοριακών βαρών^{109,110}. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών, μέσο μοριακό βάρος και κατανομή μοριακών βαρών διαφόρων πολυμερών. Κατά την SEC το προς εξέταση πολυμερές διαλύεται σε ένα διαλύτη, φέρον διαλύτης του οργάνου, ο οποίος πρέπει να είναι καλός διαλύτης για το πολυμερές. Στην συνέχεια μέσω κατάλληλης διάταξης μεταφέρεται σε στήλες πληρωμένες με πορώδες υλικό όπου συντελείται ο διαχωρισμός των μακρομορίων ανάλογα με τον υδροδυναμικό όγκο. Κατά την παραπάνω διαδικασία τα μακρομόρια με μικρότερο μοριακό βάρος, άρα και μικρότερο υδροδυναμικό όγκο, διέρχονται από περισσότερους πόρους σε αντίθεση με τα μεγαλύτερα τα οποία παρακάμπτον τους πόρους στους οποίους δεν μπορούν να εισέλθουν. Η ανίχνευση των εκλούμενων μακρομορίων πραγματοποιείται με κατάλληλους ανιχνευτές [π.χ. ανιχνευτής δείκτη διάθλασης (RI) ή ανιχνευτής UV].

Η SEC είναι έμμεση μέθοδος, αφού με τη χρήση της ανιχνεύεται ο χρόνος στον οποίο εκλούνται μακρομόρια με συγκεκριμένο υδροδυναμικό όγκο, οπότε για να ληφθούν

¹⁰⁹ Wu, C.S.; *Handbook of Size Exclusion Chromatography – Chromatographic Science Series* 69, Marcel Dekker Inc., 1995

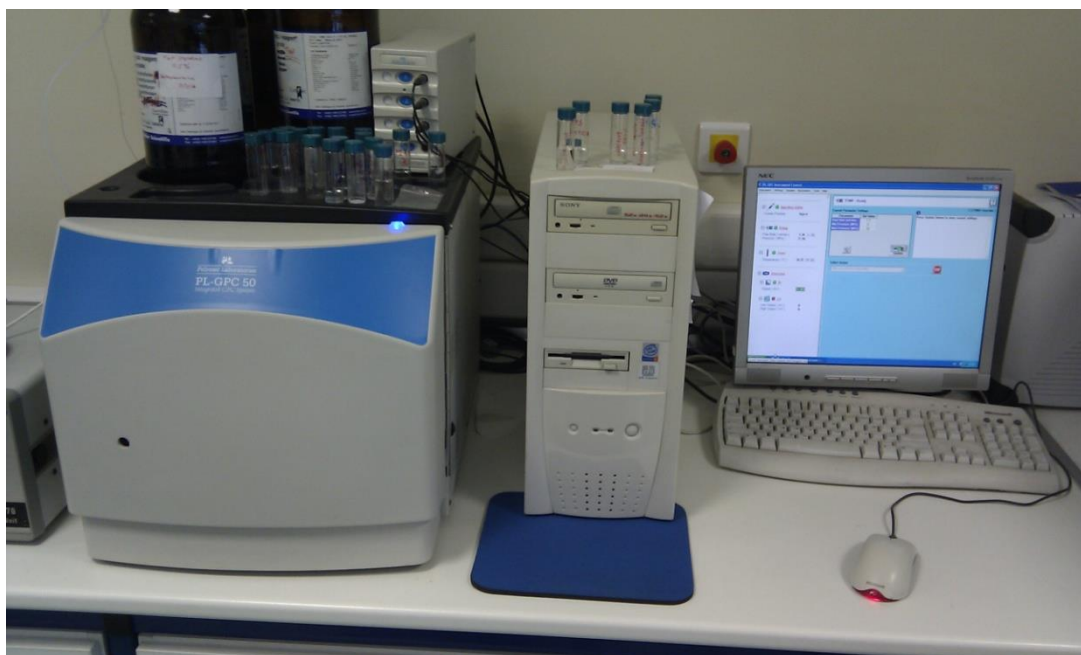
¹¹⁰ Παναγιώτου Κ.; *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών 2^η Έκδοση*, Εκδ. Πήγασος, Θεσσαλονίκη 2000, σελ.255-258

αποτελέσματα για το μοριακό βάρος των πολυμερών πρέπει να πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα γραμμικά πολυμερή, συνήθως πολυστυρενίου με μεγάλο εύρος (550g/mol-3140000g/mol) μοριακών βαρών. Μετά την βαθμονόμηση γίνεται αναγωγή του χρόνου στον οποίο εκλύονται τα μακρομόρια στα αντίστοιχα μοριακά βάρη. Όμως ο υδροδυναμικός όγκος των πολυμερών εξαρτάται πέρα από το μοριακό βάρος και από την χημική τους σύσταση και την αρχιτεκτονική τους. Για τον προσδιορισμό δειγμάτων τα οποία δεν έχουν την ίδια χημική σύσταση και αρχιτεκτονική με τα πρότυπα χρησιμοποιείται η παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης μέσω της οποίας γίνεται αναγωγή των αποτελεσμάτων στο σωστό σύστημα βαθμονόμησης. Η διαχωριστική ικανότητα της μεθόδου εξαρτάται από την ταχύτητα του φέροντος διαλύτη, την θερμοκρασία, την ποιότητα του διαλύτη και το εύρος του πορώδους των στηλών.

Τα βασικά τμήματα της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι:

- Δοχείο καθαρού διαλύτη
- Ισοκρατική αντλία υψηλής πίεσης
- Εισαγωγέας δείγματος
- Στήλες με κατάλληλο πορώδες υλικό (3), σε θερμοστατούμενο φούρνο
- Ανιχνευτές δείκτη διάθλασης (RI), υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), σκέδασης φωτός (LS) συνδεδεμένοι σε σειρά με τις στήλες
- Καταγραφικό σύστημα
- Δοχείο αποβλήτων

Ο διαλύτης διαδραματίζει πρωταρχικό ρόλο στην SEC. Πρέπει να είναι πολύ καλός διαλύτης για τα προς εξέταση πολυμερή καθώς και να επιτρέπει μεγάλη απόκριση του ανιχνευτή. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το THF (τετραϋδροφουράνιο) είναι ο περισσότερο χρησιμοποιούμενος διαλύτης στην SEC για στυρενικά, διενικά και μεθακρυλικά πολυμερή. Η SEC βρίσκει μεγάλη εφαρμογή πέρα από τα εργαστήρια σύνθεσης πολυμερών και στην βιομηχανία λόγω της απλότητας και της ταχύτητας των μετρήσεων. Στην Εικόνα 3.1. παρουσιάζεται η εργαστηριακή διάταξη της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διδακτορική διατριβή.



Εικόνα 3.1. Φωτογραφία της εργαστηριακής διάταξης του οργάνου.

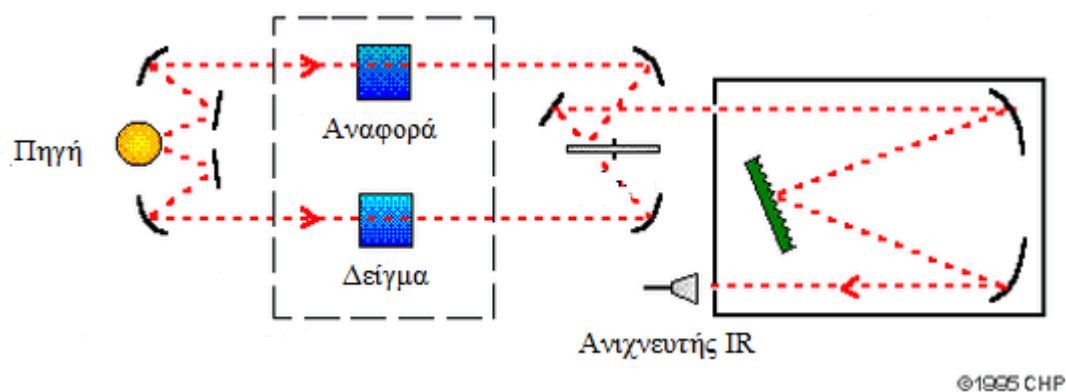
3.2. Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)

Η φασματοσκοπία υπερύθρου^{111,112} (Infrared Spectroscopy, IR) θεωρείται σημαντική φασματοσκοπική τεχνική στην Οργανική Χημεία, λόγω της ευκολίας λήψης φασμάτων και της σύγκρισής τους με φάσματα γνωστών οργανικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ευρύτατα κατά τη σύνθεση χημικών ενώσεων και για την πιστοποίηση της καθαρότητάς τους. Η ακτινοβολία υπερύθρου ανακαλύφθηκε το 1800 από τον Sir William Hershel με πειράματα θερμικής ακτινοβολίας. Ωστόσο η φύση της ακτινοβολίας δεν ήταν ακόμα γνωστή και πριν εκτιμηθεί η σημασία της υπέρυθρης απορρόφησης, έπρεπε να κατανοηθεί καλύτερα η θεωρία της φύσης της ακτινοβολίας. Πέρασε σχεδόν ένας αιώνας για να αναπτυχθούν η αναγκαία θεωρία, οι τεχνικές και η οργανολογία της υπέρυθρης ανάλυσης.

Ο πιο κοινός τύπος φασματοφωτομέτρου IR είναι αυτός της διπλής δέσμης, αν και το φασματοφωτόμετρο FT-IR (Fourier Transform - IR) το αντικατέστησε αρκετά γρήγορα. Ένα τυπικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου IR απεικονίζεται στην Εικόνα 3.2.

¹¹¹Pecsok, R. L.; Shields, L. D.; Cairns, T.; McWilliam, I. G.; *Modern Methods of Chemical Analysis*, 2nd Ed., John Wiley & Sons; Ελληνική Έκδοση : Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα **1980**, σελ.191-254

¹¹²Χατζηλιάδης, Ν.; *Εργαστήριο φασματοσκοπικών και φυσικοχημικών τεχνικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ στη Βιοανόργανη Χημεία, Ιωάννινα 1999*, σελ. 23-41



Εικόνα 3.2. Απεικόνιση φασματοφωτομέτρου IR διπλής δέσμης (<http://chemicalinstrumentation.weebly.com/ir-spectrometry.html>).

Ένα θερμό σύρμα αποτελεί την πηγή υπέρυθρης ακτινοβολίας η οποία διαιρείται σε δύο δέσμες ακτινών, μία για το δείγμα και μία ως αναφορά. Η δέσμη δείγματος μέσω ανακλάσεων σε κάτοπτρα περνά από την κυψελίδα δείγματος, ενώ η δέσμη αναφοράς περνά έξω από το δείγμα. Οι δέσμες ενώνονται εκ νέου, διαπερνούν ένα φίλτρο και περνούν στο μονοχρωμάτορα όπου οι συχνότητες αναλύονται με μεταβολή της γωνίας του πλατό ανάκλασης. Η δέσμη ακτινών ανακλάται προς ένα θερμοστοιχείο. Εάν στη δέσμη δεν υπάρχει ακτινοβολία που να προέρχεται από το δείγμα, η θερμοκρασία του θερμοζεύγους παραμένει σταθερή, ενώ εάν ακτινοβολία που προέρχεται από το δείγμα περιέχεται στη δέσμη ακτινών και επειδή το δείγμα απορροφά μέρος της ενέργειας σε διάφορες συχνότητες, τότε η θερμότητα στο θερμοστοιχείο μειώνεται. Τέλος, η ύπαρξη της ακτίνας αναφοράς έχει σαν στόχο την εξάλειψη απορροφήσεων που οφείλονται στο νερό και στο διοξείδιο του άνθρακα και δεν περιέχονται στο δείγμα.

Για τη λήψη ενός φάσματος IR το δείγμα θα πρέπει να τοποθετηθεί σε υποδοχέα που να μην απορροφά στο υπέρυθρο. Σε περίπτωση στερεών δειγμάτων συνήθως το δείγμα κονιορτοποιείται με βρωμιούχο κάλιο (KBr) και σε υψηλή πίεση προκύπτει δισκίο (pelet) του μίγματος. Καθώς το KBr δεν απορροφά στο υπέρυθρο, το φασματοφωτόμετρο IR ανιχνεύει μόνο τις απορροφήσεις που οφείλονται σε χαρακτηριστικές δονήσεις ή κινήσεις δεσμών του υπό εξέταση δείγματος.

Η ενέργεια που εκπέμπεται στην υπέρυθρη περιοχή είναι επαρκής για να αλλάξει τη δονητική κατάσταση του μορίου. Για να απορροφήσει ένα μόριο την υπέρυθρη ακτινοβολία, η οποία προκαλεί δονήσεις δεσμών θα πρέπει να αλλάζει η διπολική ροπή ($\Delta\mu \neq 0$) της γεωμετρίας του μορίου. Αυτή η αλλαγή της διπολικής ροπής μπορεί να είναι είτε ως προς το μέγεθος είτε ως προς την κατεύθυνση. Οι δονήσεις που προκαλούνται εξαιτίας της υπέρυθρης ακτινοβολίας είναι ισχυρές όταν προκαλούν μεγάλη μεταβολή στη διπολική ροπή του μορίου.

Η συχνότητα δόνησης ενός δεσμού μπορεί να υπολογιστεί με χρήση του νόμου του Hooke (σχέση 3.1):

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.1)$$

όπου ν είναι η συχνότητα μίας δόνησης (σε cm^{-1}), μ η ανοιγμένη μάζα (σε g) των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό, c η ταχύτητα του φωτός ($2.998 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$), k η σταθερά ισχύος του δεσμού (σε $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$). Η ανοιγμένη μάζα λαμβάνεται από τη σχέση 3.2.:

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (3.2)$$

όπου m_1 και m_2 είναι οι μάζες των ατόμων του δεσμού.

Το μέγεθος της σταθεράς ισχύος του δεσμού k μπορεί να συσχετισθεί με την ενέργεια διάσπασης του δεσμού. Επομένως, ένας ισχυρός δεσμός έχει συνήθως μεγάλη σταθερά ισχύος δεσμού. Η γραφική παράσταση της ενέργειας διάσπασης του δεσμού σε σχέση με τη σταθερά ισχύος δεσμού σε ομόλογες σειρές (π.χ. HF, HCl, HBr και HI) γενικά εμφανίζεται ως μία ευθεία γραμμή. Από το νόμο του Hooke (σχέση 3.1) φαίνεται ότι οι μάζες των ατόμων του δεσμού αυξάνονται, η ανοιγμένη μάζα αυξάνεται ενώ η συχνότητα δόνησης μειώνεται. Για παράδειγμα καθώς αυξάνεται η μάζα του αλογόνου, μειώνεται η συχνότητα δόνησης του δεσμού H—X: H—F $4,100 \text{ cm}^{-1}$, H—Cl $3,000 \text{ cm}^{-1}$, H—Br $2,650 \text{ cm}^{-1}$ και H—I $2,300 \text{ cm}^{-1}$. Οι συχνότητες δόνησης για ορισμένα είδη δεσμών έχουν καταγραφεί σε πίνακες οπότε δεν απαιτείται ο υπολογισμός τους.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στην περιοχή υπερύθρου του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (IR) προκύπτουν απορροφήσεις που οφείλονται σε δονήσεις τάσης ή κάμψης των δεσμών των μορίων για ενώσεις με μόνιμη διπολική ροπή, που μεταβάλλεται κατά την παραμόρφωση του μορίου και απορροφούν ισχυρά στην περιοχή υπερύθρου. Ωστόσο εκτός από τις δονήσεις και τις κάμψεις υπάρχουν και άλλα είδη παραμόρφωσης της δομής των μορίων, όπως όταν αυτό σείεται (wagging), κλυδωνίζεται (rocking), στρεβλώνεται (twisting), ή έχει ψαλιδωτή κίνηση (scissoring), κ.λπ. Στην Εικόνα 3.3 που ακολουθεί απεικονίζονται οι δονήσεις τάσης και κάμψης των μοριακών δομών και οι περιοχές απορρόφησης στην υπέρυθη περιοχή. Στην Εικόνα 3.3 απεικονίζεται η εργαστηριακή διάταξη του φασματοφωτομέτρου IR.



Εικόνα 3.3. Εργαστηριακή διάταξη φασματοφωτομέτρου IR.

3.3. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman¹¹³ είναι μια φασματοσκοπική τεχνική που βασίζεται στην ανελαστική σκέδαση μονοχρωματικού φωτός προερχόμενου από πηγή λέιζερ. Με τον όρο ανελαστική σκέδαση εννοείται πως η ενέργεια των φωτονίων του μονοχρωματικού φωτός αλλάζει κατά την αλληλεπίδραση με το δείγμα. Φωτόνια προερχόμενα από την ακτινοβολία του λέιζερ απορροφώνται από το δείγμα και στην συνέχεια επανεκπέμπονται. Η συχνότητα αυτών των επανεκπεμπόμενων φωτονίων μετατοπίζεται πάνω ή κάτω σε σχέση με την αρχική μονοχρωματική συχνότητα και η μετατόπιση αυτή ονομάζεται φαινόμενο Raman. Το φαινόμενο Raman ανακαλύφθηκε και μελετήθηκε από τον Ινδό επιστήμονα Sir C. V. Raman το 1928 για το οποίο κέρδισε και το βραβείο Nobel το 1930. Η μετατόπιση αυτή παρέχει πληροφορίες για την δόνηση, την περιστροφή και άλλες μεταπτώσεις χαμηλής συχνότητας στα μόρια. Η φασματοσκοπία Raman βρίσκει εφαρμογή σε στερεά, υγρά και αέρια δείγματα.

Το φαινόμενο Raman βασίζεται στις μοριακές παραμορφώσεις υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου E προσδιοριζόμενο από την πολωσιμότητα του μορίου. Η ακτίνα λέιζερ μπορεί να θεωρηθεί ως ένα ταλαντευόμενο ηλεκτρομαγνητικό κύμα με ηλεκτρικό διάνυσμα E . Κατά την αλληλεπίδραση με το δείγμα επάγει ηλεκτρική διπολική ροπή $P=a \cdot E$ η οποία

¹¹³Lyon, L.A.; Keating, C.D.; Fox, A.P.; Baker, B.E.; He, L.; Nicewarner, S.R.; Mulvaney, S.P.; Natan, M.J.; *Anal. Chem.* **1998**, 70, 341R

παραμορφώνει το μόριο. Λόγω αυτής της περιοδικής παραμόρφωσης το μόριο αρχίζει να ταλαντώνεται με χαρακτηριστική συχνότητα ν_m και το εύρος της ταλάντωσης ονομάζεται πυρηνική μετατόπιση. Ουσιαστικά, μονοχρωματική ακτινοβολία με συχνότητα ν_0 διεγείρει τα μόρια και τα μετασχηματίζει σε ταλαντευόμενα δίπολα. Αυτά τα ταλαντευόμενα δίπολα εκπέμπουν ακτινοβολία σε τρεις διαφορετικές συχνότητες (Εικόνα 3.4) όπου:



Εικόνα 3.4. Σχηματική απεικόνιση μεταπτώσεων Raman.

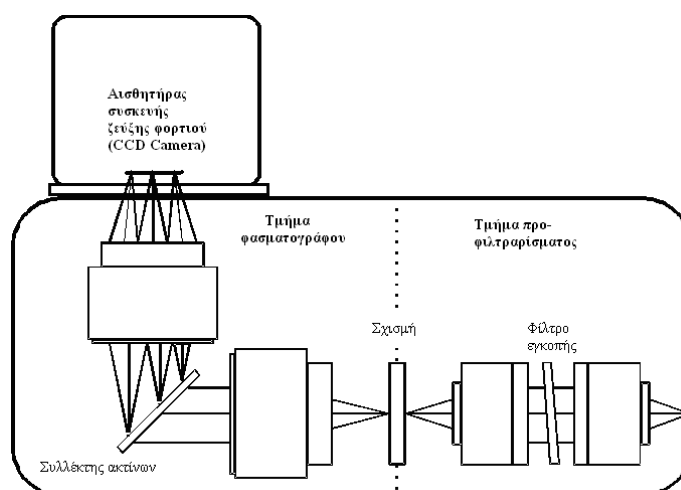
- i. Ένα μόριο που δεν παρουσιάζει το φαινόμενο Raman απορροφά ένα φωτόνιο με συχνότητα ν_0 και ταλαντώνεται εκπέμποντας ακτινοβολία ίδιας συχνότητας ν_0 με την πηγή. Αυτός ο τύπος αλληλεπίδρασης ονομάζεται σκέδαση Rayleigh.
- ii. Φωτόνιο συχνότητας ν_0 απορροφάται από ένα μόριο που εμφανίζει φαινόμενο Raman το οποίο κατά τη στιγμή της αλληλεπίδρασης βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάστασή του. Μέρος της ενέργειας του φωτονίου μεταφέρεται στο μόριο με συχνότητα ν_m με αποτέλεσμα η τελική συχνότητα της ακτινοβολίας μειώνεται σε $\nu_0 - \nu_m$. Αυτή η συχνότητα Raman ονομάζεται σκέδαση Stokes.
- iii. Φωτόνιο συχνότητας ν_0 απορροφάται από ένα μόριο που εμφανίζει φαινόμενο Raman το οποίο κατά τη στιγμή της αλληλεπίδρασης βρίσκεται ήδη σε διεγερμένη κατάσταση. Η πλεονάζουσα ενέργεια απελευθερώνεται και το μόριο επανέρχεται στην θεμελιώδη κατάστασή του με αποτέλεσμα την αύξηση της συχνότητας του σκεδαζόμενου φωτός σε $\nu_0 + \nu_m$. Αυτός ο τύπος σκέδασης ονομάζεται σκέδαση αντί-Stokes.

Περίπου το 99,999% των σκεδάσεων κατά τη φασματοσκοπία Raman σε ένα μόριο είναι ελαστικές σκεδάσεις Rayleigh και αυτού του τύπου τα σήματα είναι άχρηστα για τον

χαρακτηρισμό της μοριακής δομής. Μόνο το 0,001% αποτελούν μη ελαστικές σκεδάσεις και δίνουν σήμα στο Raman με συχνότητες $\nu_0 \pm \nu_m$. Λόγω της χαμηλής έντασης των σκεδάσεων Raman σε σχέση με τις κυρίαρχες σκεδάσεις Rayleigh είναι απαραίτητη η χρήση συσκευών όπως φίλτρων εκπομπής, διαφραγμάτων διακοπής του λέιζερ, διπλά και τριπλά φασματομετρικά συστήματα για τον περιορισμό της σκέδασης Rayleigh και την λήψη φάσματος Raman υψηλής ποιότητας.

Ένα τυπικό φασματόμετρο Raman αποτελείται από τέσσερα κύρια στοιχεία (Εικόνα 3.5):

1. Την πηγή διέγερσης (λέιζερ)
2. Το σύστημα κατεύθυνσης και συλλογής της δέσμης
3. Τον επιλογέα του μήκους κύματος (φίλτρο ή φασματοφωτόμετρο)
4. Τον ανιχνευτή (συστοιχία φωτοδιόδων, CCD ή PMT)



Εικόνα 3.5. Σχηματική απεικόνιση διάταξης φασματόμετρου Raman (<http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/nte/spectroscopie/raman/H1TUTO~1.htm#T1A>- Kaiser Optical Systems, Inc.- user's manual).

Ένα δείγμα ακτινοβολείται μέσω της πηγής λέιζερ στο φάσμα της υπεριώδους, ορατής ή εγγύς υπέρυθρης ακτινοβολίας. Το σκεδαζόμενο φως συγκεντρώνεται μέσω συστήματος φακών ή φασματοφωτομέτρου για την λήψη του φάσματος Raman ενός δείγματος. Συνήθως χρησιμοποιούνται εμπορικά διαθέσιμα φίλτρα (εγκοπές) συμβολής τα οποία αποκόπτουν εύρος $\pm 80\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ φάσματος από την δέσμη του λέιζερ, όπου η ένταση των “αδέσποτων” ακτίνων της σκέδασης Rayleigh μπορούν να υπερβούν την ένταση του σήματος της σκέδασης Raman.

Στην Εικόνα 3.6 παρουσιάζεται η εργαστηριακή διάταξη του φασματομέτρου ορατού Raman που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής διατριβής.



Εικόνα 3.6. Εργαστηριακή διάταξη φασματοφωτομέτρου Raman.

3.4. Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (^1H -NMR)

Η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού παρέχει τόσο ποιοτικές όσο και ποσοτικές πληροφορίες για τη σύσταση των πολυμερών όπως και για τη διαμόρφωση των δομικών τους μονάδων¹¹⁴. Αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε σε διάλυμα είτε απευθείας στο στερεό πολυμερές ώστε να ταυτοποιηθεί η χημική σύσταση των πολυμερών. Τα συμπεράσματα προκύπτουν από την ανάλογη σχέση μεταξύ της μέγιστης έντασης στο φάσμα NMR και του αριθμού των πυρήνων που ευθύνονται για το αντίστοιχο σήμα.

Στη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι πυρήνες, με συχνότερα χρησιμοποιούμενους στα πολυμερή του πρωτονίου (^1H -NMR), άνθρακα (^{13}C -NMR) και πυριτίου (^{29}Si -NMR). Στην παρούσα ερευνητική εργασία χρησιμοποιήθηκε μόνο η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου (^1H -NMR).

Κατά την λήψη ενός φάσματος NMR γίνεται εφαρμογή εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Στην περιοχή του διεγματοφορέα του δείγματος, και κατ' επέκταση στο δείγμα, η

¹¹⁴Χατζηλιάδης Ν., *Φασματοχημικές, Φασματοσκοπικές και Βιοχημικές Μέθοδοι*, Ιωάννινα 1999

εφαρμογή του πεδίου πρέπει να είναι ομοιογενής, δηλαδή όλη η ποσότητα του δείγματος πρέπει να εκτίθεται στην ίδια ένταση μαγνητικού πεδίου. Δυστυχώς πολλές φορές αυτό δεν είναι δυνατό να συμβεί, με αποτέλεσμα στην ασύμμετρη παραμόρφωση του σήματος. Αυτό μπορεί να βελτιωθεί με χρήση επιπλέον, βοηθητικών, πηνίων με καλά καθορισμένη γεωμετρία.

Το φάσμα NMR πρωτονίου, το οποίο είναι και το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο στα πολυμερή αποτελείται από μία ομάδα χημικών μετατοπίσεων οι οποίες οφείλονται στα διαφορετικά είδη πρωτονίων που συνυπάρχουν στο πολυμερές. Υπάρχουν τρεις βασικές πληροφορίες που λαμβάνονται από ένα φάσμα NMR:

- Η τιμή της χημικής μετατόπισης που είναι χαρακτηριστική του είδους των πρωτονίων του εξεταζόμενου δείγματος
- Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από κάθε χημική μετατόπιση, που είναι ανάλογο του αριθμού των πρωτονίων που αντιστοιχούν σε αυτή
- Το εύρος της χημικής μετατόπισης η οποία σχετίζεται με το μοριακό περιβάλλον των πρωτονίων

Η επιβολή του εξωτερικού μαγνητικού πεδίου ωθεί τα ηλεκτρόνια των πυρήνων (υδρογόνων) να κινηθούν με αποτέλεσμα να προκύπτει μαγνητικό πεδίο που αντιτίθεται στο εξωτερικό μαγνητικό πεδίο¹¹⁵. Ως συνέπεια των παραπάνω το πεδίο που επιδρά στον πυρήνα είναι μικρότερο από το εξωτερικά επιβαλλόμενο (B και B_0 αντίστοιχα) σύμφωνα με τη σχέση 3.3:

$$B=B_0(1-\sigma) \quad (3.3)$$

με σ να είναι η σταθερά προάσπισης, ένα αδιάστατο μέγεθος που καθορίζει την ηλεκτρονιακή πυκνότητα γύρω από τον πυρήνα. Η χημική μετατόπιση προκύπτει από τη διαφορά συντονισμού των πρωτονίων του δείγματος σε σχέση με μία πρότυπη ουσία αναφοράς, το τετραμεθυλοσιλάνιο ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ - TMS). Ο αριθμός των χημικών μετατοπίσεων που αναμένεται να προκύψουν για ένα δείγμα δίνεται από την σχέση $2n_x I_x + 1$, με n_x να αντιστοιχεί στον αριθμό των ισοδύναμων γειτονικών πρωτονίων και I_x το σπιν του πρωτονίου ($I_H=1/2$) οπότε και η σχέση που δίνει τον αριθμό των χημικών μετατοπίσεων γίνεται $n_x + 1$. Στην Εικόνα 3.7 δίνεται η διάταξη πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού του Τμήματος Χημείας που ανήκει στο Δίκτυο Εργαστηρίων Υποστήριξης Έρευνας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.

¹¹⁵Ράγγου Σ. “Σύνθεση, μοριακός και μορφολογικός χαρακτηρισμός μη γραμμικών τριπολυμερών μεγάλων μοριακών βαρών (μικτόκλωνα – δενδριμερή)”, Διδακτορική Διατριβή, **2009**, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων



Εικόνα 3.7. Διάταξη φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

3.5. Θερμική σταθμική Ανάλυση (TGA)

Η θερμική σταθμική ανάλυση (TGA)^{7,116} ορίζεται ως η μελέτη της αλλαγής της μάζας ως συνάρτηση της θερμοκρασίας με τον χρόνο και/ή την πίεση. Το TGA αποτελείται από δύο κύρια τμήματα, τους ανιχνευτές μάζας και θερμοκρασίας.

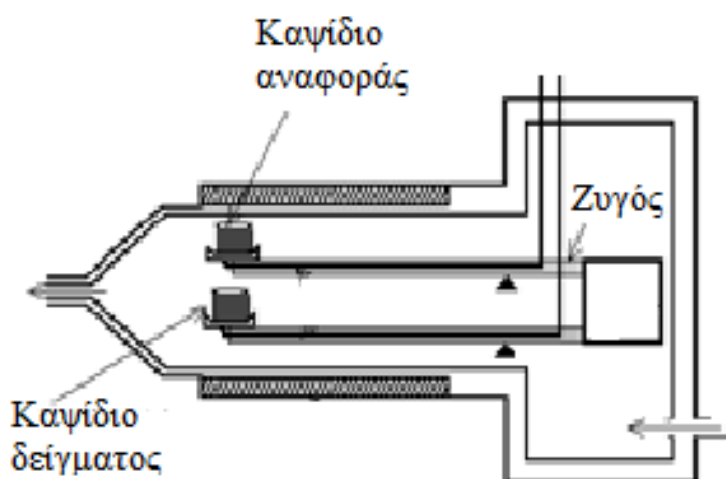
Η μάζα μετριέται με την χρήση ζυγού. Ο ζυγός χρησιμοποιεί την αρχή του μοχλού: το δείγμα τοποθετείται στο ένα άκρο ενός βραχίονα ενώ στο άλλο άκρο του τοποθετείται ένα βάρος αναφοράς και το βάρος του δείγματος μετριέται ως αλλαγή στην ισορροπία και κατ' επέκταση της δύναμης. Στο TGA ο μετρητής μάζας βασίζεται στην αρχή της ζύγισης αντικατάστασης η οποία εισήχθη από τον Mettler το 1945.

Στην πιο σύγχρονη οργανολογία TGA ενσωματώνεται επιπλέον η αρχή της ηλεκτρομαγνητικής ισορροπίας η οποία χαρακτηρίζεται από μικρή εξάρτιση από δονήσεις (ένα από τα κύρια προβλήματα στις μετρήσεις βάρους), υψηλή ευαισθησία και παρουσιάζει μικρή θερμική απόκλιση (αυτή η μέθοδος εισήχθη από την εταιρία Cash Instruments). Μετά την αφαίρεση της μάζας του δείγματος από το υπόβαθρο (tarring) η ζυγαριά βρίσκεται σε ισορροπία. Προσθήκη δείγματος στον αριστερό βραχίονα θα έχει ως αποτέλεσμα την μετακίνηση του δεξιού βραχίονα προς τα πάνω και με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται ρεύμα ώστε ο ηλεκτροκινητήρας να επαναφέρει την ισορροπία. Η δύναμη επαναφοράς και κατά

¹¹⁶Lobo, H.; Bonilla, J.V.; *Handbook of Plastics Analysis*, Marcel Dekker Inc., CRC Press; 2003

συνέπεια το ρεύμα είναι ανάλογο με την μεταβολή της μάζας. Παρόλο που οι κατασκευαστές υπόσχονται ευαισθησία της τάξης του 0,1μg, λόγω των μεγάλων θερμοκρασιακών διακυμάνσεων κατά την διάρκεια της μέτρησης η ευαισθησία υπολογίζεται περίπου στο 1μg. Αυτό ανάγεται σε σφάλμα περίπου 0,1% (1μg σε δείγμα αρχικού βάρους 1mg).

Στην Εικόνα 3.8 παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση ενός TGA. Η θέρμανση γίνεται κυρίως μέσω συναγωγής και ακτινοβολίας. Αυτό επιτυγχάνεται με την τοποθέτηση του δείγματος σε έναν μικροσκοπικό φούρνο ικανό για υψηλή θέρμανση και ψύξη. Τα θερμαντικά στοιχεία του φούρνου αποτελούνται κυρίως από αντιστάτες. Ο θερμοστάτης (αισθητήρας θερμότητας) βρίσκεται σε τέτοια απόσταση από το δείγμα ώστε να μην διαταράσσεται το σήμα του βάρους και συνήθως ο θερμοστάτης βρίσκεται πολύ κοντά στα τοιχώματα του φούρνου ούτως ώστε να αποφεύγεται τυχαία μετακίνησή του και έκθεσή του σε διαβρωτικά αέρια.



Εικόνα 3.8. Σχηματική αναπαράσταση TGA¹¹⁷.

Όλες οι οργανολογίες TGA έχουν την δυνατότητα και πρέπει κατά διαστήματα να βαθμονομούνται ως προς τον ζυγό. Η βαθμονόμηση του ζυγού πραγματοποιείται τοποθετώντας ένα πρότυπο δοκίμιο με γνωστή μάζα, από τον παγκόσμιο οργανισμό προτύπων (NIST), με εύρος από 50-100mg. Ακόμη βαθμονόμηση πρέπει να γίνεται για την θερμοκρασία και τον φούρνο. Στην Εικόνα 3.9 απεικονίζεται η εργαστηριακή διάταξη της οργανολογίας TGA που χρησιμοποιήθηκε για την τέλεση των πειραμάτων της παρούσας διατριβής.

¹¹⁷Murasawa, N.; Koseki, H.; Li, X.-R.; Iwata, Y.; Sakamoto, T.; Int. J. of Energy Eng., **2012**, 5, 242



Εικόνα 3.9. Εργαστηριακή διάταξη θερμικής σταθμικής ανάλυσης (TGA).

3.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης^{115,118} αποτελεί την καλύτερη μέθοδο για την μελέτη του μικροφασικού διαχωρισμού σε συμπολυμερή κατά συστάδες όπως επίσης και για την επιτυχή ενσωμάτωση νανο-υλικών σε σύνθετα με πολυμερή. Κατά την τεχνική αυτή δέσμη ηλεκτρονίων προσπίπτει στο υπό εξέταση υλικό και λαμβάνονται εικόνες του δείγματος σε πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις (έως $>10^6$ φορές). Βασική προϋπόθεση για την μελέτη του δείγματος είναι μέσα στον θάλαμο του μικροσκοπίου να επικρατούν συνθήκες υψηλού κενού διότι ο ατμοσφαιρικός αέρας σκεδάζει τα ηλεκτρόνια της δέσμης του μικροσκοπίου. Οι συνήθεις τάσεις επιτάχυνσης κυμαίνονται από 80-200 KV. Η ικανότητα λήψης εικόνων που λαμβάνονται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης αντιστοιχεί έως και τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες σε σχέση με το οπτικό μικροσκόπιο γεγονός που οφείλεται στο μικρότερο μήκος κύματος των ηλεκτρονίων έναντι του φωτός που χρησιμοποιείται στα οπτικά μικροσκόπια.

Ειδικότερα κατά την μικροσκοπία TEM μία δέσμη ηλεκτρονίων διέρχεται μέσα από το δείγμα και από την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το προς εξέταση δείγμα προκύπτουν μονοχρωματικές αντιθέσεις που αντιπροσωπεύουν την διαφορετική σύσταση του δείγματος. Για τα ηλεκτρόνια που διέρχονται μέσα από το δείγμα αυτά μπορούν να μην

¹¹⁸Linda C. Sawyer and David T. Grubb, *Polymer Microscopy*, 2nd edition, **1996**, Chapman & Hall

αλληλεπιδράσουν καθόλου με αυτό, να εκτραπούν χωρίς απώλεια ενέργειας (ελαστική σκέδαση) ή να εκτραπούν με απώλεια ενέργειας (ανελαστική σκέδαση) με ταυτόχρονη έκλυση δευτερογενούς ακτινοβολίας ηλεκτρονίων (εκπομπή ακτίνων-X). Για να προκύψει εικόνα με ευκρινή αντίθεση χρώματος ανάμεσα στις διαφορετικές περιοχές του δείγματος δεν πρέπει να συνυπάρχουν και οι τρεις τύποι αλληλεπίδρασης με τη δέσμη ηλεκτρονίων. Επομένως είναι απαραίτητος ο διαχωρισμός μεταξύ των ηλεκτρονίων που σκεδάζουν από αυτά που δεν σκεδάζουν.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης προκύπτει από ένα νήμα βολφραμίου ή εξαβοριούχου λανθανίου (LaB_6)¹¹⁹ το οποίο προτιμάται αφού οδηγεί σε ισχυρότερη φωτεινότητα σε σχέση με το πρώτο και τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται σε εύρος δυναμικού 80-200KV. Όσο μεγαλύτερη η διαφορά δυναμικού για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων τόσο μεγαλύτερη ενέργεια αυτά αποκτούν, άρα τόσο μεγαλύτερη και η διεισδυτική ικανότητα των ηλεκτρονίων. Στην συνέχεια τα ηλεκτρόνια διέρχονται μέσα από έναν αντικειμενικό φακό που επιτρέπει να περάσουν μόνο τα ηλεκτρόνια με γωνία σκέδασης μικρότερη των 0,5 μοιρών. Τέλος ακολουθεί μία σειρά από συγκεντρωτικούς φακούς που συγκεντρώνουν και κατευθύνουν τη δέσμη στο δείγμα και αντίστοιχα διαφράγματα (apertures) που ρυθμίζουν την ένταση της δέσμης. Η απεικόνιση του ειδώλου επιτυγχάνεται με δύο τρόπους, με τη μέθοδο φωτεινού πεδίου και τη μέθοδο σκοτεινού πεδίου. Στην πρώτη τα ηλεκτρόνια που σκεδάζουν υπό μεγάλες γωνίες δεν συνεισφέρουν στην απεικόνιση ενώ στη δεύτερη συνεισφέρουν τα ηλεκτρόνια που σκεδάζουν.

Τα δείγματα τα οποία πρέπει να χαρακτηριστούν με TEM πρέπει να προετοιμαστούν κατάλληλα και να προσαρμοστούν σε ειδικά μεταλλικά λεπτά υποστρώματα (grids), συνήθως χαλκού ή νικελίου, με διάμετρο περίπου 2-3mm με τετραγωνικό ή εξαγωνικό σχήμα όπως [100-600 οπές (mesh)]. Υπάρχουν τρεις βασικοί τρόποι προετοιμασίας του δείγματος και εφαρμογής του επάνω στους κατάλληλους υποδοχείς:

- Η τεχνική drop-casting
- Η κλασική τεχνική δημιουργία υμενίου σε κεραμικό καψίδιο
- Η τεχνική εμβάπτισης του υποδοχέα στο διάλυμα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν οι δύο πρώτες μέθοδοι. Κατά την πρώτη, το πολυμερές έχει διαλυθεί σε κατάλληλο διαλύτη σε συγκεκριμένη συγκέντρωση, συνήθως 1-2% w/v και στην συνέχεια με μικρο-πιπέτα εγχέεται μικρή ποσότητα του διαλύματος επάνω στο υπόστρωμα και αφήνεται μέχρι πλήρους εξάτμισης του

¹¹⁹Zhou, W.; Apkarian, R. P.; Wang, Z. L.; Joy, D.; *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, 2006, Chapter 1, Springer Science & Business Media

διαλύτη. Τελικά πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος προκύπτει ένα λεπτό υμένιο πολυμερούς, το οποίο όμως στις περισσότερες περιπτώσεις ποικίλει ως προς το πάχος.

Κατά τη δεύτερη τεχνική το πολυμερές διαλύεται και πάλι σε κατάλληλο διαλύτη με συγκεκριμένη συγκέντρωση, συνήθως 5-10% w/v, και στη συνέχεια το διάλυμα μεταφέρεται σε κεραμικό καψίδιο όπου ακολουθεί πολύ αργή εξάτμιση του διαλύτη. Το αποτέλεσμα είναι ένα σχετικά παχύ υμένιο (~1mm) πολυμερούς. Στην συνέχεια το υμένιο εξάγεται από το καψίδιο και ακολουθεί η διαδικασία κρυο-μικροτόμησης ή μικροτόμησης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ώστε να προκύψουν πολύ λεπτά υμένια πάχους 30-80nm. Για να προκύψουν αυτά τα υμένια χρησιμοποιούνται ειδικές λεπίδες από διαμάντι κατάλληλες για υπερκρυο-μικροτόμηση ή μικροτόμηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα λεπτά αυτά υμένια μεταφέρονται στο υπόστρωμα για να μελετηθούν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. Στην εικόνα 3.10 παρουσιάζεται ο υπερ-κρυομικροτόμος που χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των δειγμάτων για την παρούσα διατριβή.



Εικόνα 3.10. Εργαστηριακή διάταξη υπερ-κρυομικροτόμος.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η οπτική αντίθεση της εικόνας στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης προκύπτει από την διαφορά της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε διάφορες περιοχές του προς εξέταση δείγματος. Επειδή τα περισσότερα πολυμερή προκύπτουν από στοιχεία χαμηλού ατομικού βάρους όμοια μεταξύ τους (κυρίως άνθρακας και υδρογόνο) η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ πολυμερών διαφορετικών τύπων είναι μικρή έως αμελητέα. Για να αυξηθεί η διαφορά στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα και επακόλουθα και η αντίθεση της λαμβανόμενης εικόνας χρησιμοποιούνται μέθοδοι βαφής

των πολυμερών με οξείδια βαρέων μετάλλων (OsO_4 ή RuO_4) μέσω του σχηματισμού ισχυρών δεσμών που οδηγούν σε ανόρθωση διπλών δεσμών των δομικών μονάδων των μακρομορίων μέσω διαμοριακών διασταυρώσεων (cross-linking). Η “βαφή” των πολυμερών γίνεται συνήθως μετά την μικροτόμησή τους με χρήση κάποιου οξειδίου μετάλλου, συνήθως για τα πολυδιένια το οξείδιο αυτό είναι το τετροξείδιο του οσμίου¹²⁰. Άλλα οξείδια που χρησιμοποιούνται είναι του ρουθηνίου για την βαφή πολυστυρενικών συστάδων. Το ιώδιο αποτελεί μέσο βαφής για πολυ(βινυλοπυριδίνες) διότι εφαρμόζεται η μετατροπή σε τεταρτοταγές άτομο αζώτου μέσω σχηματισμού αλάτων του τύπου N^+I . Στην 3.11 παρουσιάζεται το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης που ανήκει στην Μονάδα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης Οριζόντιας Δράσης του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής.



Εικόνα 3.11. Εργαστηριακή διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου διέλευσης.

3.7. Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Γερμανό φυσικό Rotgen και ονομάστηκαν έτσι λόγω της άγνωστης, για την εποχή, φύσης τους. Το σύστημα παραγωγής ακτίνων-X σε ένα περιθλασόμετρο ακτίνων-X αποτελείται από μία πηγή ηλεκτρονίων, έναν

¹²⁰Calister, W. D. Jr; *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*, μετάφραση Γαλιώτης Κ., **2004**, εκδ. Τζιόλα

επιταχυντή και έναν μεταλλικό στόχο στον οποίο προσκρούουν τα ηλεκτρόνια με επακόλουθο την εκπομπή ακτίνων-X. Λόγω της παράλληλης έκλυσης θερμότητας είναι απαραίτητο ο στόχος να ψύχεται. Τέλος, το σύστημα συμπληρώνει ένας ανιχνευτής ακτινοβολίας¹²¹.

Κατά την πρόσπτωση μίας ακτινοβολίας μήκους κύματος λ σε φράγμα αποτελούμενο από παράλληλα επίπεδα ίσου πλάτους d ($d < \lambda$), παρατηρείται το φαινόμενο της περίθλασης της ακτινοβολίας. Όσο μικρότερο είναι το λ της ακτινοβολίας τόσο μικρότερη είναι η απόσταση μεταξύ των σχισμών ή των ατόμων του υλικού, που απαιτείται. Στην περίπτωση των ακτίνων-X, των οποίων το μήκος κύματος κυμαίνεται στην περιοχή 0,1 - 1 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$), δεν υπάρχει δυνατότητα κατασκευής μηχανικού φράγματος, καθώς το d μπορεί να μειωθεί το μέγιστο μέχρι τα 1000 Å. Οι φυσικοί κρύσταλλοι μπορούν να δράσουν ως τρισδιάστατα φράγματα περίθλασης αφού τα άτομά τους αποτελούν μία σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα που απέχουν μεταξύ τους ίσα διαστήματα της τάξης του 1 Å. Με βάση/πρότυπο έναν ορισμένο κρύσταλλο όπου το d είναι γνωστό, μπορεί κανείς να υπολογίσει το λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η αντίστροφη διαδικασία αποτελεί τη βάση της μεθόδου που ονομάζεται περίθλαση ακτίνων- X (X-ray Diffraction, XRD). Χρησιμοποιώντας ακτινοβολία με γνωστό μήκος κύματος, λ , υπάρχει η δυνατότητα υπολογισμού του d του κρυστάλλου, με βάση το ακτινογράφημα περίθλασής του. Ο προσδιορισμός του d μέσω της περίθλασης ακτίνων -X οδηγεί ουσιαστικά στην ταυτοποίηση της ένωσης και της δομής του κρυστάλλου. Τα ακτινογραφήματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ με τη μορφή ομόκεντρων κύκλων είτε ως πλέγματα από φωτεινά σημεία που ονομάζονται ακτινογραφήματα περίθλασης^{122,123,124,125}.

Κατά την τεχνική της φασματοσκοπίας XRD μία παράλληλη δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υλικού με ορισμένη γωνία πρόσπτωσης και διεισδύει σε ορισμένο βάθος με αποτέλεσμα να σκεδαστεί από τους κρυστάλλους του υλικού υπό γωνία. Ο ανιχνευτής του συστήματος λαμβάνει την ανακλώμενη ακτινοβολία από τα κρυσταλλικά επίπεδα του υλικού. Ο νόμος Bragg, όπως περιγράφεται από την εξίσωση 3.4 που ακολουθεί, εκφράζει την αναγκαία συνθήκη για να προκύπτει ενισχυτική συμβολή με μέγιστη ένταση:

¹²¹Cullity, B.D.; *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., **1956**, Reading, Massachusetts

¹²²Αναγνωστόπουλος, Δ.; Γουρνής, Δ; Καρακασίδης, Μ.Α.; Παπαγιάννης, Δ.; *Εργαστήριο Υλικών Ι*, **2007**, Ιωάννινα.

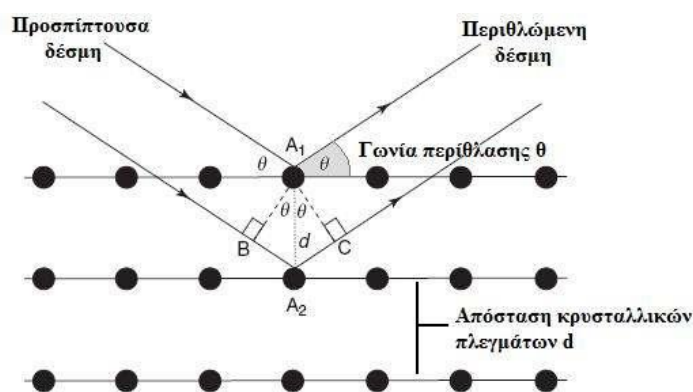
¹²³Στρατής, Ι.Α.; Θεμελής, Δ.Γ.; Ζαχαριάδης Γ.Α.; Ανθεμίδης Α.Ν.; Οικονόμου Α.Σ.; *Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ*, **2004**, Θεσσαλονίκη

¹²⁴Granda, G.; Bernardo, M.; *Encyclopedia of Analytical Science*, **2005**, 390-398.

¹²⁵Ορφανίδου, Θ.; “Σύνθετα τροποποιημένου Οξειδίου του Γραφενίου με Ομοπολυπεπτίδια και Συμπολυπεπτίδια”, *Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης Δ.Π.Μ.Σ. “Χημεία & Τεχνολογία Υλικών”*, **2012**, Ιωάννινα

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (3.4)$$

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για πολλές γωνίες για τις οποίες μετριέται κάποια μέγιστη και κάποια ελάχιστη ακτινοβολία. Γνωρίζοντας το μήκος κύματος λ της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας και μετρώντας την γωνία θ ανάκλασης των ακτίνων-X από τον ανιχνευτή μπορεί να υπολογιστεί η απόσταση d των κρυσταλλογραφικών επιπέδων (n ακέραιος αριθμός ανάλογος των παράλληλων κρυσταλλικών επιπέδων).



Εικόνα 3.13. Σχηματική αναπαράσταση της ανάκλασης Bragg¹²².

Στην Εικόνα 3.13 απεικονίζεται η διαδικασία ανάκλασης Bragg, παρατηρούνται τα παράλληλα πλέγματα που είναι σε φάση μετά την ανάκλαση αλλά και πώς προκύπτει ο νόμος της σκέδασης κατά Bragg.

Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως για να ληφθεί ένα φάσμα περίθλασης ακτίνων-X για ένα δείγμα αυτό πρέπει να προετοιμαστεί κατάλληλα. Αν το δείγμα είναι σε μορφή σκόνης τότε θα πρέπει να κονιορτοποιηθεί ούτως ώστε η διάμετρος όλων των κόκκων να είναι παρόμοια και μεγέθους μικρότερου από 5μm. Σε αντίθετη περίπτωση η επιφάνεια του δείγματος θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο επίπεδη γίνεται. Το βασικό της πλεονέκτημα είναι ότι παρέχει σημαντικές πληροφορίες καθώς δεν εντοπίζει μόνο τα στοιχεία που υπάρχουν σε ένα δείγμα αλλά και την ένωση στην οποία βρίσκονται. Επίσης, το δείγμα δεν αναλώνεται κατά την ανάλυση με περίθλαση ακτίνων-X, οπότε μπορεί να αποθηκευτεί και να αναλυθεί περαιτέρω με άλλες τεχνικές. Η συγκεκριμένη τεχνική ωστόσο δύναται να θεωρηθεί μη καταστρεπτική μέθοδος, αφού, το δείγμα μετά την μέτρηση του μπορεί να αποθηκευτεί για περαιτέρω μετρήσεις και μοριακό χαρακτηρισμό¹²²⁻¹²⁵.

Στην Εικόνα 3.14 παρουσιάζεται το περιθλασόμετρο ακτίνων-X που χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας.



Εικόνα 3.14. Εργαστηριακή διάταξη περιθλασόμετρου ακτίνων-Χ.

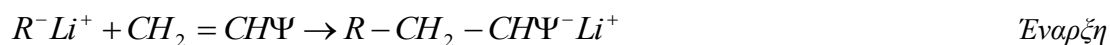
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματικό Μέρος

4.1 Ανιοντικός Πολυμερισμός

4.1.1. Εισαγωγή

Η σύνθεση πρότυπων πολυμερών, δηλαδή πολυμερών με ομοιογένεια ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος, είναι απαραίτητη για τη μελέτη της σχέσης της δομής του πολυμερούς με τις ιδιότητές του. Ο ανιοντικός πολυμερισμός^{7,126} αποτελεί μοναδική μέθοδο για την ελεγχόμενη σύνθεση πολυμερών με συγκεκριμένη μακρομοριακή αρχιτεκτονική^{127,128,129,130,131,132} και μέχρι σήμερα αποτελεί μοναδική τεχνική για την σύνθεση μεγάλου εύρους πολυμερών^{133,134} με υψηλό βαθμό ομοιογένειας ως προς τη σύσταση και το μοριακό βάρος^{115,127-132,135,136,137}. Το κυριότερο πλεονέκτημα του ανιοντικού πολυμερισμού είναι ο ζωντανός¹³⁸ χαρακτήρας του, που προκύπτει από την έλλειψη αντιδράσεων τερματισμού. Επομένως στον ανιοντικό πολυμερισμό, για τη σύνθεση πολυμερών από μονομερή του γενικού τύπου $CH_2=CH\Psi$ (όπου Ψ : ομάδα που σταθεροποιεί το ανιόν), διακρίνονται δύο στάδια, η έναρξη και η διάδοση ενώ ο τερματισμός είναι απόλυτα ελεγχόμενος:



¹²⁶Szwarc, M.; *Nature* **1956**, 178, 1168

¹²⁷Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem Reviews* **2001**, 101, 3747

¹²⁸Rempp, P.; Franta, E.; Hertz, J. E.; *Adv Polym Sci* **1988**, 86, 145

¹²⁹Morton, M.; *Anionic Polymerization: Principles and Practice*; Academic Press, New York, **1983**

¹³⁰Webster, O. W.; *Science* **1991**, 251, 887

¹³¹Grubbs, R. H.; Tumas, W.; *Science* **1989**, 243, 907

¹³²Kennedy, J. P.; Ivan, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*; Hanser Publishers, Munich **1992**

¹³³Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R.; *J Am Chem Soc* **1956**, 78, 2656

¹³⁴Bywater, S.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Kroschwitz, J. I., Ed.; Wiley Interscience, New York **1985**, Vol.2, p.1.

¹³⁵Hsieh, H. L.; Quirk, R. P.; *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker Inc, **1996**

¹³⁶Young, R. N.; Quirk, R. P.; Fetters, L. J.; *Adv Polym Sci* **1984**, 56, 1

¹³⁷Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N.; *Adv Polym Sci* **1998**, 135, 1

¹³⁸Morton, M.; Fetters, L. J.; *Rubber Chem Technol* **1975**, 48, 359

Η μικρή κατανομή μοριακών βαρών ($I = \overline{M}_w / \overline{M}_n < 1.1$) και το προβλεπόμενο μοριακό βάρος των πολυμερών που παρασκευάζονται ανιοντικά εξασφαλίζονται από τη μεγαλύτερη ταχύτητα έναρξης σε σχέση με την αντίστοιχη της διάδοσης. Η ταχύτητα έναρξης ενός μονομερούς εξαρτάται κυρίως από το σύστημα εκκινήτη ή απαρχητή/διαλύτη, καθώς και από τη θερμοκρασία και/ή την προσθήκη πολικών ενώσεων.

Τα μονομερή που μπορούν να πολυμεριστούν ανιοντικά είναι εκείνα που σχηματίζουν σταθερά ανιοντικά κέντρα. Ο διπλός δεσμός του μονομερούς πρέπει να εμφανίζει υποκαταστάτες που σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο και επομένως ισχυρά ηλεκτρονιόφιλες ομάδες πρέπει να αποκλείονται από την μονομερική μονάδα ή να προστατεύονται προς κατάλληλο προϊόν υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Με τον τρόπο αυτό αρωματικοί δακτύλιοι, διπλοί δεσμοί, καρβονυλικές, εστερικές, κυανούχες, θειούχες, κ.ο.κ ομάδες σταθεροποιούν το αρνητικό φορτίο και ευνοούν τον ανιοντικό πολυμερισμό. Αντίθετα ο πολυμερισμός πολικών μονομερών είναι δυνατός μόνο υπό κατάλληλες συνθήκες, όπως χαμηλή θερμοκρασία πολυμερισμού και επιλογή κατάλληλου αντισταθμιστικού ιόντος. Τα κυριότερα μονομερή που έχουν πολυμεριστεί ανιοντικά είναι το στυρένιο και τα παράγωγά του (α -μεθυλστυρένιο, p -μεθυλστυρένιο, t -βουτυλστυρένιο κτλ.)^{139,140,141,142,143}, τα διένια (ισοπρένιο, βουταδιένιο, 2-μέθυλο-1,3-πενταδιένιο, 1,3-κυκλοεξαδιένιο)^{133,144,145,146,147,148}, οι μεθακρυλικοί εστέρες^{149,150,151,152,153}, η 2-βινυλοπυριδίνη^{154,155,156}, οι κυκλικές σύλοξάνες¹⁵⁷, τα εποξείδια¹⁵⁸ και οι λακτόνες^{159,160}.

¹³⁹Ziegler, K.; Jacov, L.; Wollthan, H.; Wenz, A.; *Ann Chem* **1934**, 511, 64

¹⁴⁰Mays, J. W.; Hadjichristidis, N.; *Polym Bull* **1989**, 22, 471

¹⁴¹Conlon, D. A.; Crivello, J. V.; Lee, J. L.; O' Brien, M. J.; *Macromolecules* **1989**, 22, 509

¹⁴²Konigsberg, I.; Jagur-Grodzinski, J.; *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1983**, 21, 2535

¹⁴³Okay, O.; Funke, W.; *Macromolecules* **1990**, 23, 2623

¹⁴⁴Fetters, L.J.; Morton, M.; *Macromolecules* **1969**, 2, 453

¹⁴⁵Elgert, K. F.; Ritter, W.; *Makromol Chem* **1976**, 177, 2021

¹⁴⁶Zhongde, X.; Mays, J. W.; Xuexin, N.; Hadjichristidis, N.; Schilling, F. C.; Bair, H. E.; Pearson, D. S.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* **1985**, 18, 2560

¹⁴⁷Blondin, D.; Regis, J.; Prud'homme, J.; *Macromolecules* **1974**, 7, 187

¹⁴⁸Suzuki, T.; Tsuji, Y.; Tategami, Y.; Harwood, H. J.; *Macromolecules* **1979**, 12, 234

¹⁴⁹Zhong, X. F.; Francois, B.; *Makromol Chem* **1990**, 191, 2743

¹⁵⁰Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K.; *Prog Polym Sci* **1988**, 13, 189

¹⁵¹Yuki, H.; Hatada, K.; *Adv Polym Sci* **1979**, 31, 1

¹⁵²Allen, R. D.; Long, T. E.; McGrath, J. E.; *Polym Bull* **1986**, 15, 127

¹⁵³Varshney, S. K.; Jacobs, C.; Hautekeer, J. P.; Bayard, P.; Jerome, R.; Fayt, R.; Teyssie, P.; *Macromolecules* **1991**, 24, 4997

¹⁵⁴Ozaki, H.; Hirao, A.; Nakahama, S.; *Macromolecules* **1992**, 25, 1391.

¹⁵⁵Luxton, A. R.; Quig, A.; Delxaux, M. J.; Fetters, L. J.; *Polymer* **1978**, 19, 1320

¹⁵⁶Muller, M.; Lenz, R. W.; *Makromol Chem* **1989**, 190, 1153

¹⁵⁷Soum, A. H.; Tien, C.-F.; Hogen-Esch, T. A.; D'Accorso, N. B.; Fontanille, M.; *Makromol Chem Rapid Commun* **1983**, 4, 243

¹⁵⁸Fisch, D.; Khan, I. M.; Smid, J.; *Makromol Chem Macromol Symp* **1990**, 32, 241

Οι περισσότεροι χρησιμοποιούμενοι απαρχητές ανιοντικού πολυμερισμού είναι οι ενώσεις αλκυλολιθίων, που είναι εμπορικά διαθέσιμοι και η παρασκευή τους είναι εύκολη με αντίδραση του αντίστοιχου αλκυλοχλωριδίου με μεταλλικό λίθιο και επιπροσθέτως είναι διαλυτοί στους περισσότερους διαλύτες. Έχει αποδειχθεί ότι η δραστηριότητα των οργανολιθιακών απαρχητών σχετίζεται άμεσα με το βαθμό συσσωμάτωσης και συγκεκριμένα: όσο μικρότερος ο βαθμός συσσωμάτωσης, τόσο μεγαλύτερη η δραστηριότητα του απαρχητή^{161,162}. Στη συνέχεια δίνεται η σειρά δραστηριότητας¹⁶³ για διάφορους οργανολιθιακούς απαρχητές που χρησιμοποιούνται για τον πολυμερισμό στυρενίου και διενίων ενώ σε παρένθεση δίνεται ο βαθμός συσσωμάτωσής τους μεθυλολιθιο(2) > δευτεροταγές βουτυλολιθιο (sec-BuLi)(4) > ισοπροπυλολιθιο (i-PrLi)(4-6) > τεταρτοταγές βουτυλολιθιο (t-BuLi) (4) > κανονικό βουτυλολιθιο (n-BuLi) (6)

Η πολικότητα του διαλύτη εκτός από την ταχύτητα έναρξης, όπως έχει ήδη αναφερθεί, επηρεάζει και τη μικροδομή του τελικού προϊόντος. Άρα κατά τον πολυμερισμό διενίων σε μη πολικό διαλύτη (βενζόλιο, κυκλοεξάνιο) προκύπτουν πολυδιένια με υψηλό ποσοστό 1,4-μικροδομής (~90%), ενώ σε πολικό διαλύτη (τετραϋδροφουράνιο), ή με προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων πολικών ενώσεων στο διάλυμα (τετραμεθυλαιθυλενοδιαμίνη), το ποσοστό της 1,2- και 3,4-μικροδομής αυξάνεται σημαντικά (~20% και ~60% αντίστοιχα).

Από όλα τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι ο ανιοντικός πολυμερισμός αποτελεί μοναδική τεχνική με την οποία είναι δυνατή η σύνθεση του επιθυμητού πολυμερούς με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά.

4.1.2. Τεχνική Υψηλού Κενού

Η σύνθεση των “ζωντανών” συμπολυμερών, $\text{Li}^+-\text{PS}^--\text{Li}^+$, $\text{PS}-b-\text{PI}-\text{Li}^+$ [PS: πολυ(στυρένιο), PI: πολυ(ισοπρένιο),] και των συμπολυμερών $\text{PS}-b-\text{PI}-\text{OH}$ πραγματοποιήθηκε με χρήση της τεχνικής του ανιοντικού πολυμερισμού υπό υψηλό κενό^{7,164,165}. Το υψηλό κενό είναι απαραίτητο για τον καθαρισμό των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων, ώστε όλες οι ακαθαρσίες καθώς και η υγρασία και ο ατμοσφαιρικός αέρας, που είναι ικανές να απενεργοποιήσουν τον απαρχητή και τα ενεργά ανιοντικά κέντρα του σταδίου της έναρξης και της διάδοσης να απομακρυνθούν από το μίγμα του πολυμερισμού

¹⁵⁹Inoue, S.; Aida, T. G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Suppl Vol.; Kroschwitz, J. I., Ed.; Wiley: New York **1990**, p. 412

¹⁶⁰Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N.; *Macromolecules* **1988**, 21, 286

¹⁶¹Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P.; *Makromol Chem Macromol Symp.*, **1991**, 42/43, 103.

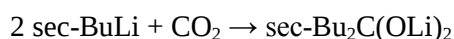
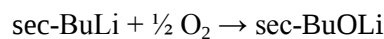
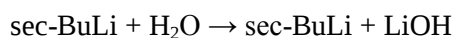
¹⁶²Hsieh, H. L.; *J Polym Sci A-3* **1965**, 153, 163

¹⁶³Selman, C. M.; Hsieh, H. L.; *Polym Lett* **1971**, 9, 219

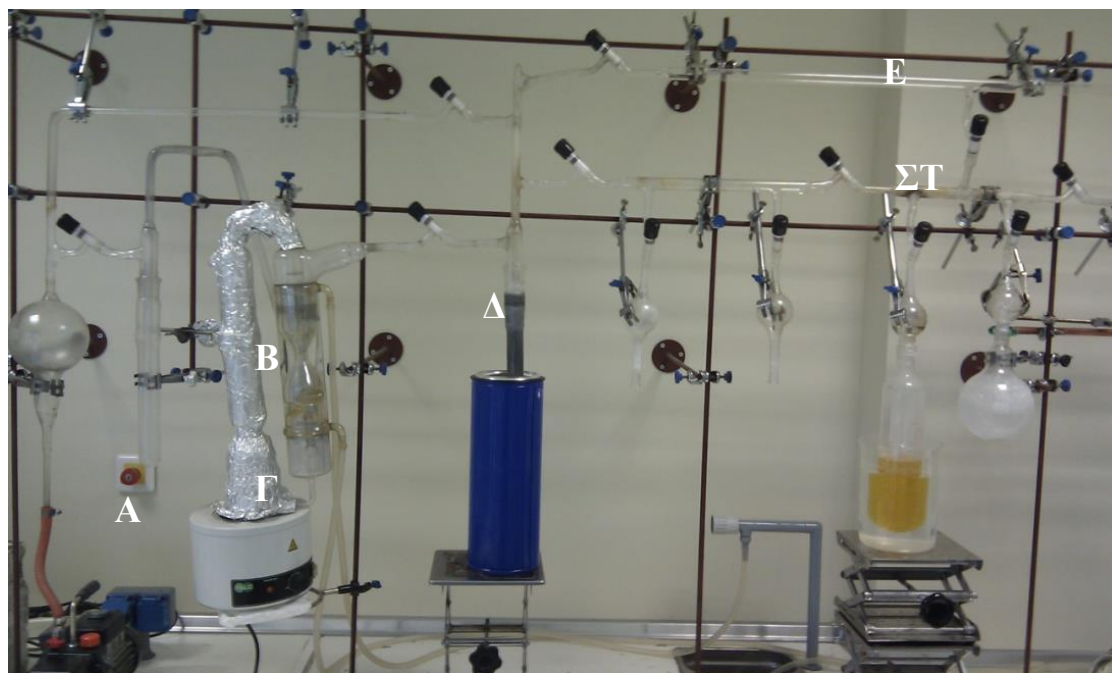
¹⁶⁴Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211

¹⁶⁵Uhrig, D.; Mays, J., W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 6179

και να διατηρηθεί ο ζωντανός χαρακτήρας του ανιοντικού συστήματος απαρχητή-μονομερούς-διαλύτη. Στις παρακάτω αντιδράσεις φαίνεται με ποιόν τρόπο μπορούν η υγρασία (H₂O) και ο αέρας (O₂, CO₂) να απενεργοποιήσουν τον απαρχητή:



Η γραμμή υψηλού κενού απεικονίζεται στην Εικόνα 4.1. Τα κύρια μέρη μίας γραμμής υψηλού κενού είναι η αντλία ελαίου (Α), η αντλία διάχυσης υδραργύρου (Β), ο θερμομομανδύας (Γ), η παγίδα υγρού αζώτου (Δ), το άνω (Ε) και κάτω (ΣΤ) μέρος που αποτελείται από γυάλινους σωλήνες (Pyrex) και στρόφιγγες κενού (Rotaflon HP 10mm, 10⁻⁷ mmHg).



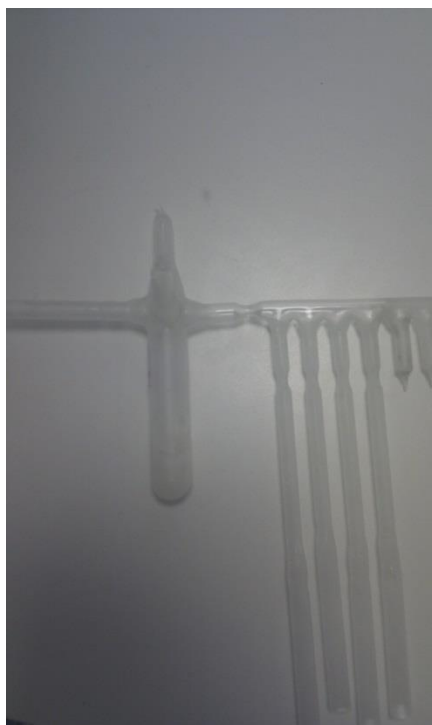
Εικόνα 4.1. Φωτογραφία γραμμής υψηλού κενού.

Η αντλία ελαίου δημιουργεί προκαταρκτικό κενό της τάξης των 10⁻¹-10⁻² mmHg το οποίο είναι απαραίτητο για την απόσταξη του υδραργύρου, που βρίσκεται στην αντλία διαχύσεως, σε χαμηλή θερμοκρασία. Κατά την απόσταξη ο υδράργυρος συμπυκνώνεται στον ψυκτήρα, στον οποίο ρέει νερό βρύσης, επιστρέφοντας στο θερμαινόμενο χώρο της αντλίας διαχύσεως όπου και επαναποστάζει. Με αυτόν τον τρόπο δημιουργείται κενό της τάξης των 10⁻⁶mmHg. Η παγίδα υγρού αζώτου χρησιμοποιείται για να συμπυκνώνονται εκεί τα πτητικά συστατικά του συστήματος προστατεύοντας με τον τρόπο αυτό τις αντλίες διαχύσεως και ελαίου. Με τις στρόφιγγες το κενό κατευθύνεται σε συγκεκριμένα σημεία της γραμμής και

καθίσταται δυνατή η απομόνωση άλλων σημείων. Με τη βοήθεια κατάλληλων εσμυρισμάτων επιτυγχάνεται η προσαρμογή των χρησιμοποιούμενων συσκευών στη γραμμή υψηλού κενού και γίνονται οι απαιτούμενες για τον καθαρισμό των αντιδραστηρίων και τη σύνθεση των πολυμερών διεργασίες όπως η απαέρωση των συσκευών και η απόσταξη διαφόρων ουσιών (διαλύτες, μονομερή).

4.2. Αραίωση Απαρχητή

Το διάλυμα του απαρχητή, όπως προμηθεύεται από το εμπόριο, είναι πολύ πυκνό (Aldrich, *sec*-BuLi 1.4 M σε κυκλοεξάνιο) και γι' αυτό αραιώνεται με *n*-εξάνιο σε κατάλληλη συσκευή⁷ (Εικόνα 4.2). Η συσκευή προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού, ελέγχεται για οπές, απεργώνεται ώστε να δημιουργηθεί υψηλό κενό, εισάγεται η κατάλληλη ποσότητα του πυκνού *sec*-BuLi με γυάλινη σύριγγα μέσω ελαστικού πώματος (το οποίο και απομακρύνεται με σύντηξη) και ακολουθεί απόσταξη κατάλληλης ποσότητας *n*-εξανίου. Η συσκευή απομακρύνεται από τη γραμμή, το διάλυμα ομογενοποιείται και διαχωρίζεται σε βαθμονομημένες αμπούλες (Εικόνα 4.2).



Εικόνα 4.2. Φωτογραφία αμπουλοσυσκευής αραίωσης απαρχητή.

Αυτό το αραιωμένο διάλυμα αποτελεί τον απαρχητή του ανιοντικού πολυμερισμού και ο ακριβής τίτλος του προσδιορίζεται με πολυμερισμό γνωστής ποσότητας στυρενίου ή άλλου μονομερούς από συγκεκριμένο όγκο του αραιωμένου απαρχητή. Το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό ($\overline{M}_n$) του σχηματιζόμενου πολυμερούς (συνήθως πολυστυρενίου),

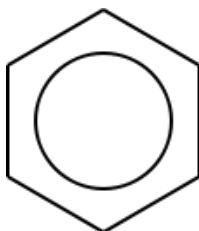
προσδιορίζεται από χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (SEC) ή καλύτερα από οσμομετρία μεμβράνης (MO) ή τάσης ατμών (VPO), ανάλογα με το πόσο μεγάλο αυτό είναι για μεγαλύτερη ακρίβεια. Ο λόγος που προτιμάται να γίνεται πολυμερισμός πολυστυρενίου είναι ότι η βαθμονόμηση του οργάνου της SEC κυρίως γίνεται με πρότυπα πολυστυρενίου, επομένως το αποτέλεσμα δεν είναι μόνο ποιοτικό αλλά και ποσοτικό. Γνωρίζοντας την μάζα του μονομερούς και το μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό υπολογίζονται τα moles του απαρχητή σύμφωνα με τη σχέση 4.1:

$$\overline{M}_n = \frac{g_{\text{μονομερούς}}}{\text{moles}_{\text{απαρχητή}}} \quad (4.1.)$$

Η ακριβής συγκέντρωση του διαλύματος του απαρχητή υπολογίζεται με αναγωγή στον όγκο του διαλυμένου απαρχητή που χρησιμοποιήθηκε.

4.3. Καθαρισμός Διαλυτών

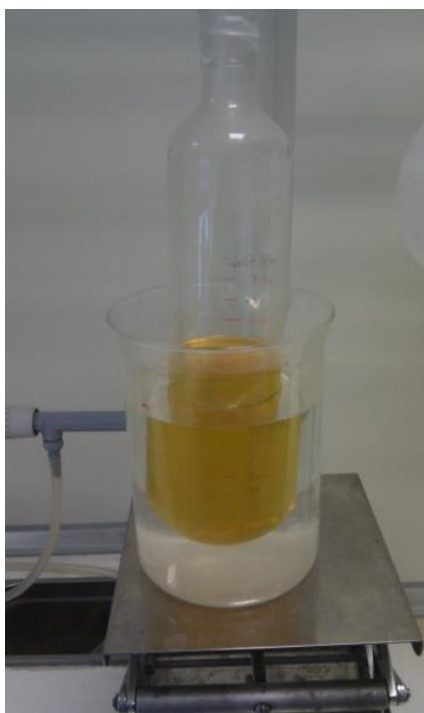
4.3.1. Καθαρισμός Βενζολίου (Benzene, C₆H₆)



Το βενζόλιο (Panreac, 99,5%), απουσία θειοφαινίου και τολουολίου, εισάγεται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH₂) και προσαρμόζεται μέσω εσφυρίσματος στην γραμμή υψηλού κενού όπου μετά από απαέρωση αφήνεται υπό ανάδευση για μία ημέρα με σκοπό την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και νερού^{7,160}. Μετά από 2 διαδοχικές απαερώσεις, το βενζόλιο απαλλαγμένο από ακαθαρσίες καθώς και τον ατμοσφαιρικό αέρα, αποτάζεται σε γυάλινο κύλινδρο που περιέχει πολυστυρολιθίο (PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾) το οποίο προκύπτει από προσθήκη στυρενίου και n-BuLi. Το διάλυμα βενζολίου/πολυστυρολιθίου εμφανίζει χαρακτηριστικό κόκκινο-πορτοκαλί χρώμα (Εικόνα 4.3), γεγονός που αποτελεί ένδειξη της υψηλής καθαρότητας του διαλύτη^{166,167}.

¹⁶⁶ Αυγερόπουλος Α. “Μακρομοριακή αρχιτεκτονική: πρότυπα συμπολυμερή στυρενίου (A) / ισοπρενίου (B) του τύπου (AB)_n n=1,2,3A και (AB)₃A(BA)₃: σύνθεση, χαρακτηρισμός, μορφολογία” ‘Διδακτορική Διατριβή’, Πανεπιστήμιο Αθηνών **1997**

¹⁶⁷ Hong K, Park S., *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, 78, 894



Εικόνα 4.3. Κύλινδρος με $\text{PS}^{(-)}\text{Li}^{(+)}$ και C_6H_6 , όπου είναι εμφανές το έντονο χρώμα που υποδηλώνει υψηλή καθαρότητα για τον συγκεκριμένο διαλύτη.

4.3.2. Καθαρισμός n-Εξανίου (n-Hexane, C_6H_{14})

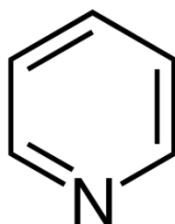


Το n-εξάνιο (Fisher Chemical, HPLC grade 98,67%) εισάγεται σε γυάλινη φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2), προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού μέσω εσφυρίσματος, απαερώνεται και αφήνεται υπό ανάδευση για 24 ώρες με σκοπό την απομάκρυνση ακαθαρσιών και ατμοσφαιρικού αέρα. Μετά το πέρας της ανάδευσης η φιάλη απαερώνεται στη γραμμή υψηλού κενού δύο διαδοχικές φορές και αποστάζεται σε νέα φιάλη που περιέχει πολυστυρολίο (PS⁽⁻⁾Li⁽⁺⁾) το οποίο προκύπτει από προσθήκη στυρενίου και n-BuLi. Τέλος, το n-εξάνιο αφήνεται υπό ανάδευση και εμφανίζει χαρακτηριστικό έντονο κίτρινο χρώμα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της υψηλής καθαρότητας του διαλύτη¹⁶⁶ (Εικόνα 4.4).



Εικόνα 4.4. Φωτογραφία *n*-εξανίου υψηλής καθαρότητας σε γραμμή υψηλού κενού. Είναι ενδεικτική η παρουσία έντονου πορτοκαλί χρώματος που αποδεικνύει αρκετά ικανοποιητική καθαρότητα.

4.3.3. Καθαρισμός Πυριδίνης (Py, C₅H₅N)



Η πυριδίνη (Aldrich, ACS Reagent, 99,0%) εισάγεται σε φιάλη που περιέχει βάση καλίου (KOH) και αναδεύεται για 24 ώρες σε γραμμή υψηλού κενού. Κατόπιν ώστε να επιβεβαιωθεί η απουσία υγρασίας απαερώνεται και αποστάζεται σε νέα φιάλη που μέσα έχει εκ νέου KOH και αναδεύεται για ακόμα 24 ώρες. Στην συνέχεια απαερώνεται και αποστάζεται σε φιάλη με κάτοπτρο νατρίου και αναδεύεται για 24 ώρες. Ακολουθεί εκ νέου απαέρωση και απόσταξη σε νέα φιάλη με κάτοπτρο νατρίου. Σε αυτό το στάδιο και για όσο το κάτοπτρο παραμένει ενεργό, διατηρεί δηλαδή την μεταλλική του λάμψη, η πυριδίνη είναι κατάλληλη για χρήση σε ανιοντικό πολυμερισμό με τεχνική υψηλού κενού.

4.4. Καθαρισμός Μέσων Τερματισμού

4.4.1. Καθαρισμός Μεθανόλης (MeOH)

Η μεθανόλη (Fisher Chemical, HPLC Grade, 99,99%) αποτελεί το μέσο ελεγχόμενου τερματισμού του ανιοντικού πολυμερισμού σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση (Εικόνα

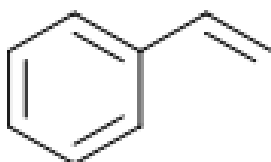
4.5). Μεταφέρεται σε φιάλη που περιέχει λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου (CaH_2), αφήνεται στη γραμμή υψηλού κενού υπό ανάδευση για μία ημέρα με σκοπό την απομάκρυνση ιχνών υγρασίας και νερού. Στη συνέχεια απερώνεται τρεις φορές και τελικά αποστάζεται σε αμπούλες όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.6. Η ποσότητα που αποστάζεται στις αμπούλες δεν υπερβαίνει το 1ml και είναι αρκετή για τον ικανοποιητικό τερματισμό των ενεργών κέντρων του πολυμερούς υπό ελεγχόμενες συνθήκες^{166,167}.



Εικόνα 4.5. Φωτογραφία αμπουλοσυσσκευής για απόσταξη μεθανόλης (δεξιά). Αριστερά παρατηρείται η φιάλη της μεθανόλης σε CaH_2 η οποία έχει ήδη απαερωθεί τουλάχιστον 2 φορές.

4.5. Καθαρισμός Μονομερών

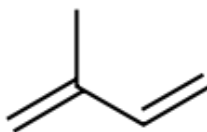
4.5.1. Καθαρισμός Στυρενίου (St , C_8H_8)



Το στυρένιο (Acros, 99% Extra Pure) τοποθετείται σε γυάλινη φιάλη μαζί με λειοτριβημένο υδρίδιο του ασβεστίου και αναδεύεται σε γραμμή υψηλού κενού για 24 ώρες. Στην συνέχεια αποστάζεται σε άλλη φιάλη στην γραμμή υψηλού κενού στην οποία είχε εισαχθεί διβουτυλομαγνήσιο (Bu_2Mg) και αναδεύεται για 3 ώρες σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος. Να σημειωθεί ότι το Bu_2Mg αποτελεί απαραίτητη πολυμερισμού του στυρενίου αλλά λόγω πολύ αργής έναρξης στο χρονικό διάστημα δεν ολοκληρώνεται η έναρξη. Μετά το πέρας των τριών ωρών το διάλυμα λαμβάνει ένα χαρακτηριστικό κιτρινοπράσινο χρώμα ενδεικτικό της ικανοποιητικής καθαρότητας του στυρενίου. Ακολουθεί απαέρωση και απόσταξη του σε γυάλινη βαθμονομημένη αμπούλα. Τέλος η αμπούλα προσαρτάται σε συσκευή διαχωρισμού η οποία απαερώνεται στην γραμμή υψηλού κενού και αποθηκεύεται στους -20°C μέχρι την χρήση της^{166,167}.

4.5.2. Καθαρισμός Ισοπρενίου (Is, C_5H_8)



Το ισοπρένιο (Acros, 98%) τοποθετείται σε σφαιρική φιάλη που περιέχει λειοτριβμένο υδρίδιο του ασβεστίου και αναδεύεται για 24 ώρες. Η φιάλη προσαρμόζεται στη γραμμή υψηλού κενού, απαερώνεται και αποστάζεται μέσω της γραμμής σε δύο φιάλες που περιέχουν $n\text{-BuLi}$ όπου αφήνεται να αντιδράσει συνολικά για μία περίπου ώρα στους 0°C . Επίσης πρέπει να αναφερθεί ότι το $n\text{-BuLi}$ αποτελεί απαραίτητη πολυμερισμού για το ισοπρένιο με αρκετά γρήγορη έναρξη. Για αυτό το λόγο η παραμονή του ισοπρενίου δεν υπερβαίνει τα 30 λεπτά, ενώ το μίγμα Is/ $n\text{-BuLi}$ διατηρείται για όλη τη διάρκεια του καθαρισμού στους 0°C . Κατόπιν ακολουθεί απόσταξη σε βαθμονομημένες αμπούλες που φυλάσσονται στους -20°C για χρονικό διάστημα 3-4 μηνών^{166,167}.

4.6. Καθαρισμός και Αραίωση Αντιδραστηρίων

4.6.1. Καθαρισμός – αραίωση αιθυλενοξειδίου (EO , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)



Το αιθυλενοξείδιο (Fluka, 99,8%), είναι αέριο μονομερές και προμηθεύεται από το εμπόριο σε οβίδα υπό πίεση. Στην μεταλλική οβίδα προσαρτάται γυάλινο εσμύρισμα ώστε να μπορεί αυτή να συνδεθεί με τη γραμμή υψηλού κενού. Μετά την σύνδεση της οβίδας στην γραμμή υψηλού κενού και την απαραίτητη απαέρωση πραγματοποιείται απόσταξη κατάλληλης ποσότητας EO από την οβίδα σε κατάλληλη γυάλινη φιάλη με υδρίδιο του

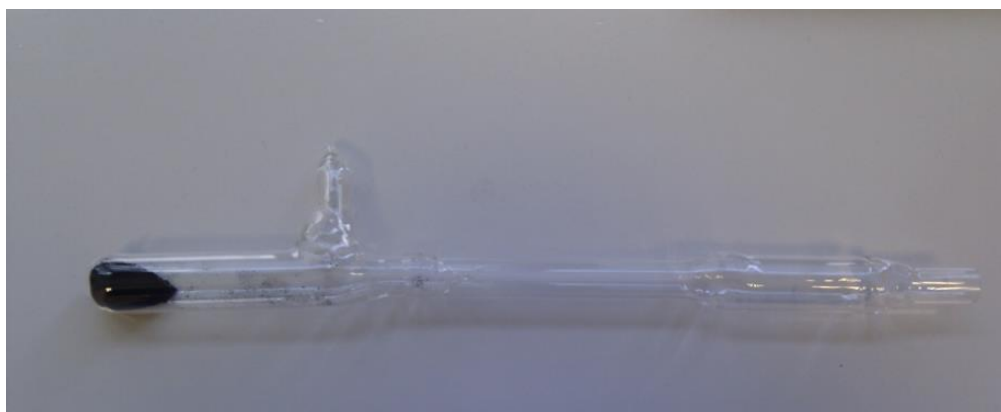
ασβεστίου με χρήση υγρού αζώτου. Μετά την απαέρωση ακολουθεί ανάδευση σε παγόλουτρο για 1 ώρα. Ακολουθεί εκ νέου πάγωμα με υγρό άζωτο, απαέρωση και απόσταξη του σε νέα αμπούλα με κανονικό βουτυλλίθιο (n-BuLi). Και εδώ μετά την απαέρωση στην νέα αμπούλα ακολουθεί ανάδευση για 30 λεπτά και απόσταξη του ΕΟ στην τελική αμπούλα όπου μετά από απαέρωση είναι έτοιμο για χρήση. Να σημειωθεί εδώ ότι το ΕΟ μετά τον καθαρισμό του δεν διατηρείται και πρέπει να χρησιμοποιηθεί άμεσα. Μέχρι την χρήση του διατηρείται παγωμένο με υγρό άζωτο.

Στην παρούσα εργασία το αιθυλενοξειδίο χρησιμοποιήθηκε αραιωμένο σε πυριδίνη διότι σκοπός της χρήσης του ήταν να εισαχθούν στο τελικά πολυμερή 2-3 δομικές μονάδες ΕΟ όπου μετά από τερματισμό με μεθανόλη να δώσουν υδρόξυλο άκρα στο πολυμερές. Οπότε η αμπούλα του ΕΟ προσαρμόζεται σε αμπουλοσυσκευή μαζί με αμπούλα κατάλληλης ποσότητας πυριδίνης και μετά από απαέρωση σε γραμμή υψηλού κενού πραγματοποιήθηκε η αραιώση του στην επιθυμητή συγκέντρωση.

4.7. Σύνθεση – Καθαρισμός Νανοδομών Άνθρακα

4.7.1. Καθαρισμός Νανοςωλήνων Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος (MWCNTs)

Οι νανοςωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι της εταιρίας Arkema (graphistrength® c100) και είναι βιομηχανικής κλίμακας παραγωγής. Οι νανοςωλήνες αυτοί προέκυψαν μέσω του Ευρωπαϊκού προγράμματος με τίτλο: “Στρατηγικοί Περιορισμοί Νανοςωλήνων Άνθρακα Προς Ανάπτυξη Καινοτόμων Σύνθετων Πολυμερικού Υποστρώματος”. Αρχικά κατάλληλη ποσότητα νανοςωλήνων άνθρακα εισάγεται σε αμπούλες και προσαρτώνται μέσω εσφυρίσματος σε γραμμή υψηλού κενού. Ακολουθεί απαέρωση με παράλληλη θέρμανση στους 250°C για τουλάχιστον 3 ώρες με σκοπό να απομακρυνθεί κάθε ίχνος υγρασίας. Στη συνέχεια οι αμπούλες μέσω σύντηξης σφραγίζονται και φυλάσσονται μέχρι τη χρήση (Εικόνα 4.6).

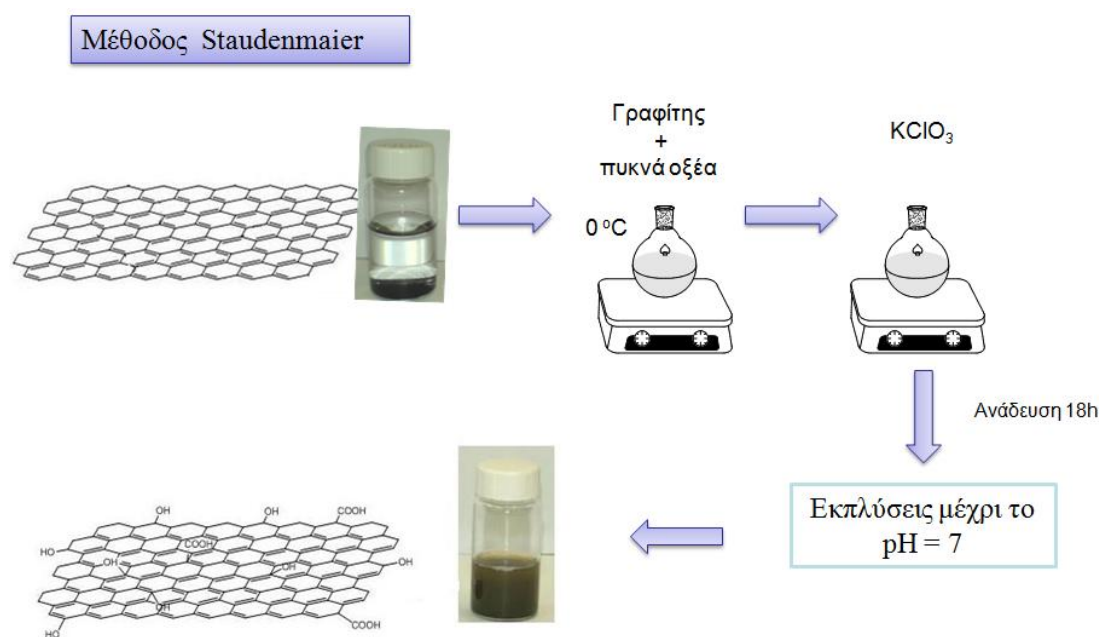


Εικόνα 4.6. Φωτογραφία αμπούλας νανοςωλήνων άνθρακα έτοιμη για χρήση.

4.7.2. Σύνθεση Χημικά Τροποποιημένων Γραφενίων (CMGs)

Σύνθεση οξειδίου του γραφενίου (GO):

Σε σφαιρική γυάλινη φιάλη προστίθενται 10g γραφίτη μαζί με 200ml HNO_3 65% κ.β. και 400 ml πυκνού H_2SO_4 95-97% κ.β. και ακολουθεί ανάδευση για 30 λεπτά στους 0°C με χρήση παγόλουτρου. Σταδιακά και με πολύ αργό ρυθμό προστίθενται 200g KClO_4 και το μίγμα αφήνεται υπό ανάδευση για 18 ώρες (Εικόνα 4.7)^{69,168}.



Εικόνα 4.7. Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής πορείας που ακολουθήθηκε για την σύνθεση του Οξειδίου του Γραφενίου^{69,168}.

Στη συνέχεια το μίγμα αραιώνεται με απεσταγμένο νερό και το στερεό συλλέγεται με φυγοκέντρωση. Ακολουθούν εκπλύσεις με απεσταγμένο νερό μέχρις ότου η τιμή του pH φτάσει στο 6-7. Τέλος το στερεό GO απλώνεται σε γυαλί και αφήνεται να στεγνώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Σύνθεση καρβοξυλιωμένου γραφενίου (CMG):

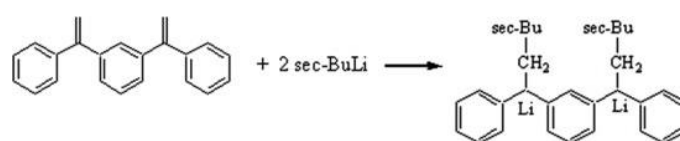
Τα οξείδια του γραφενίου που συντέθηκαν με την παραπάνω μέθοδο έπρεπε να τροποποιηθούν ώστε να εμφανίζουν μόνο καρβοξύλο άκρα. Αρχικά το οξύ του γραφενίου διαλύθηκε σε νερό (~4mg/ml) και επεξεργάστηκε σε λουτρό υπερήχων για 1 ώρα. Ακολούθησε προσθήκη ίσης ποσότητας με το διάλυμα οξειδίου του γραφενίου, καυστικού νατρίου (NaOH) 3M και συνεχίστηκε η κατεργασία σε λουτρό υπερήχων για ακόμη 3 ώρες.

¹⁶⁸ Διαμαντή, Ε.; *Νέα Υβριδικά Υλικά με Βάση το Γραφένιο*, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης Δ.Π.Μ.Σ. "Χημεία & Τεχνολογία Υλικών", **2011**, Ιωάννινα

Τελικά στο διάλυμα προστίθεται υδροχλωρικό οξύ (HCl) μέχρις πλήρους εξουδετέρωσής του και το τελικό διάλυμα φιλτράρεται και ξεπλένεται. Το τελικό προϊόν είναι οξείδιο του γραφενίου με καρβόξυλο άκρα (καρβοξυλιωμένο γραφένιο GO-COOH), όπως αποδεικνύεται με φασματοσκοπία IR που αναφέρεται παρακάτω στην ανάλυση των αποτελεσμάτων.

4.8. Σύνθεση Διδραστικού Απαρχητή (1,3-Phenylene)bis(3-methyl-1-phenylpentylidene) (DLI)

Ο DLI είναι ένας διδραστικός οργανολιθιακός απαρχητής ανιοντικού πολυμερισμού ο οποίος σε αντίθεση με το sec-BuLi έχει δύο δραστικά άκρα Li και συντίθεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση^{169,170}:

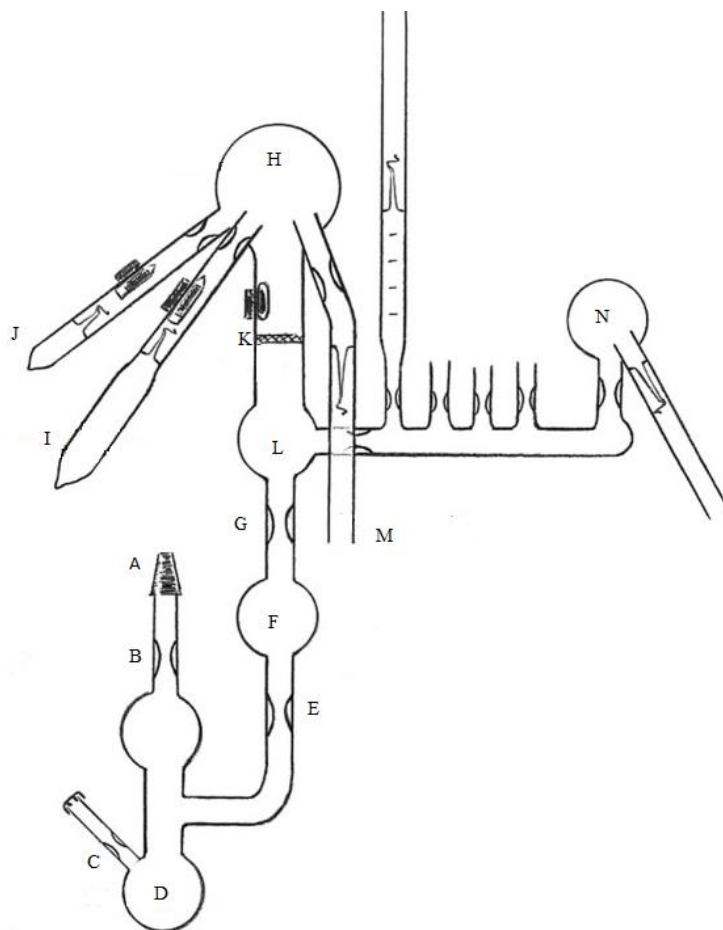


Εικόνα 4.8. Σύνθεση διδραστικού απαρχητή DLI¹⁶⁹

Το πρόδρομο αντιδραστήριο αποτελεί το 1,3-bis(1-phenylethenyl)benzene (Εργαστήριο Πολυμερών – Τομέας Βιομηχανικής Χημείας – Τμήμα Χημείας - ΕΚΠΑ). Η συσκευή σύνθεσης που χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη περίπτωση παρουσιάζεται στην εικόνα 4.9.

¹⁶⁹Uhlig, D.; Mays, J. W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 6179

¹⁷⁰Gido, S.P.; Lee, C.; Polchan, D.J.; Pispas, S.; Mays, J.M.; Hadjichristidis N.; *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7022



Εικόνα 4.9. Συσκευή σύνθεσης διδραστικού απαρχητή DLI¹⁶⁹.

Αρχικά ο αντιδραστήρας σύνθεσης συνδέεται στη γραμμή υψηλού κενού μέσω του εσμυρίσματος (A) και απαερώνεται. Ακολουθεί η εισαγωγή n-BuLi, διαλύματος σε εξάνιο 1,6M, στο τμήμα καθαρισμού μέσω του ελαστικού πώματος το οποίο απομακρύνεται, αφού ξεπλυθεί με το διαλύτη, με σύντηξης (C) και η συσκευή απαερώνεται εκ νέου. Στη συνέχεια στον τμήμα καθαρισμού (D) αποστάζεται κατάλληλη ποσότητα καθαρού εξανίου και ακολουθεί εκ νέου απαέρωση. Ο αντιδραστήρας απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού μέσω σύντηξης (B) κατόπιν ικανοποιητικής απαέρωσης. Το διάλυμα του εξανίου/n-BuLi χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση των ακαθαρσιών από τη συσκευή διότι αυτές αντιδρούν με το n-BuLi και απενεργοποιούνται. Μετά από ξέπλυμα της συσκευής με απόσταξη και επαναροή του εξανίου ακολουθεί απόσταξη του στον κύριο αντιδραστήρα του πολυμερισμού (H) και το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται μέσω σύντηξης (E). Ακολουθεί θραύση των λεπτών υμενίων (break-seals) των αμπουλών του PEB (I) και του sec-BuLi (J). Η συσκευή πρέπει να προφυλάσσεται από το φως οπότε τυλίγεται με αλουμινόχαρτο και τα αντιδραστήρια αφήνονται να αντιδράσουν για 3 ημέρες υπό ανάδευση (Εικόνα 4.12). Το PEB και το sec-BuLi είναι διαλυτά στο εξάνιο ενώ το προϊόν της αντίδρασης, ο απαρχητής DLI, είναι αδιάλυτος. Η συσκευή αντιστρέφεται και ακολουθεί φιλτράρισμα (K) το sec-BuLi

όντας διαλυτό στο εξάνιο περνάει από το φίλτρο μαζί με το διαλύτη ενώ στη φιάλη (H) παραμένει το επιθυμητό προϊόν DLI. Το τμήμα με το διάλυμα (F) απομακρύνεται από τη συσκευή μέσω σύντηξης (G) και αυτή προσαρτάται ξανά στη γραμμή υψηλού κενού αφού κολληθεί σε αυτή γυάλινο εσμύρισμα (M). Αποστάζεται κατάλληλη ποσότητα βενζολίου στη συσκευή (H) και μετά από απαέρωση απομακρύνεται εκ νέου από τη γραμμή υψηλού κενού. Ο DLI διαλύεται στο βενζόλιο, συγκεντρώνεται στην αμπουλοσυσκευή διαχωρισμού (N) και απομονώνεται από την υπόλοιπη συσκευή. Η αμπουλοσυσκευή με τον απαρχητή φυλλάσσεται σε κατάψυξη στους -20°C μέχρι να χρησιμοποιηθεί. Στην Εικόνα 4.10 παρουσιάζεται φωτογραφία της συσκευής σύνθεσης του διδραστικού απαρχητή (στάδιο ανάδευσης για 3 ημέρες).



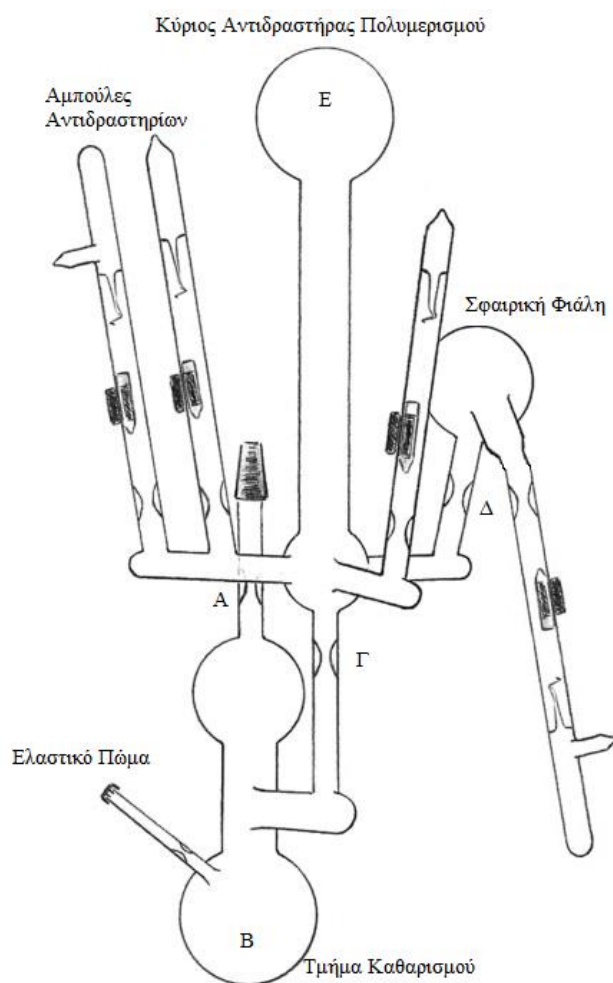
Εικόνα 4.10. Εικόνα της συσκευής σύνθεσης του διδραστικού απαρχητή DLI.

4.9. Διαδικασία Σχηματισμού Σύνθετων με την Μέθοδο “Εμβολιασμός Προς”

4.9.1. Σύνθετα Συμπολυμερών με Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος

Γενική Πειραματική Πορεία δείγματα PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs:

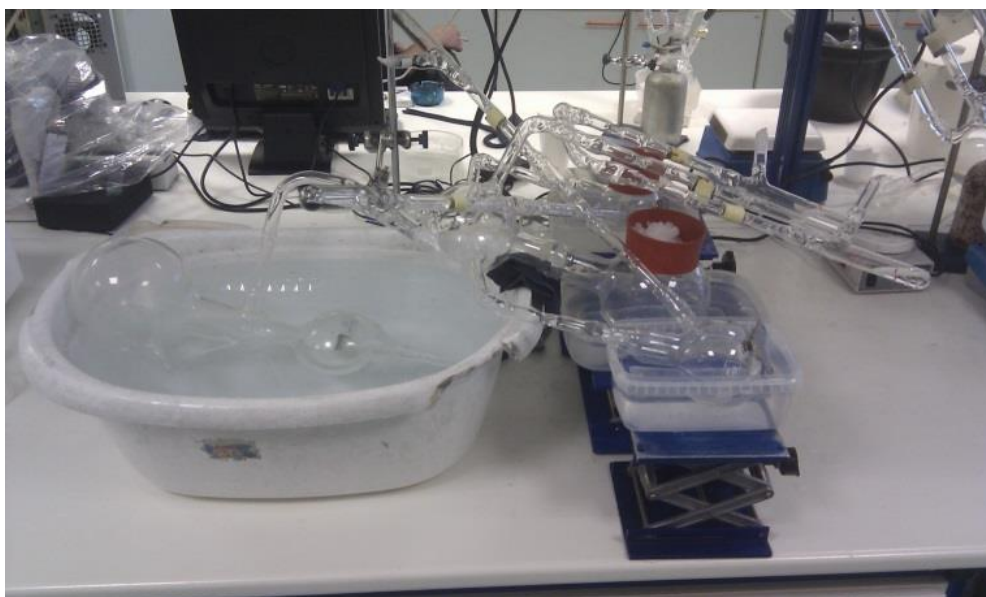
Στο πρώτο στάδιο κατασκευάζεται ο γυάλινος αντιδραστήρας πολυμερισμού και των φιαλών σχηματισμού των σύνθετων υλικών (Εικόνα 4.11). Στη σφαιρική φιάλη σχηματισμού των σύνθετων υλικών προσαρτάται αμπούλα με κατάλληλη ποσότητα (100-300mg) νανοσωλήνων άνθρακα (σφαιρική φιάλη). Στη συνέχεια η φιάλη όπως και οι αμπούλες των αντιδραστηρίων (απαρχητής και μονομερή στυρενίου και ισοπρενίου) προσαρτώνται στον αντιδραστήρα πολυμερισμού. Η συσκευή προσαρτάται στην γραμμή υψηλού κενού, ελέγχεται για τρύπες με πηνίο τέσλα και στη συνέχεια απαερώνεται. Από το ελαστικό πώμα γίνεται εισαγωγή του μέσου καθαρισμού του αντιδραστήρα (~ 4 ml, διαλύματος n-BuLi σε εξάνιο 1,6M), το ελαστικό πώμα απομακρύνεται με σύντηξη και μετά από απαέρωση ακολουθεί η απόσταξη του διαλύτη (βενζολίου) με χρήση υγρού αζώτου. Η συσκευή απαερώνεται για τελευταία φορά και απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού μέσω σύντηξης (A).



Εικόνα 4.11. Συσκευή πολυμερισμού και παρασκευής σύνθετων με νανοσωλήνες άνθρακα¹⁶⁴.

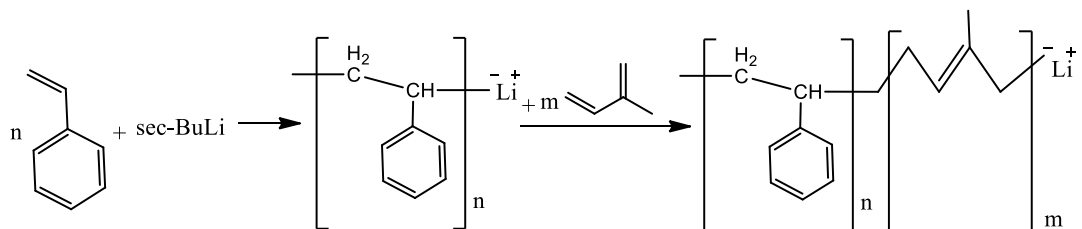
Ακολουθεί καθαρισμός της συσκευής με το διάλυμα βενζολίου/ n -BuLi και ξέπλυμα της συσκευής με επαναροή του βενζολίου. Τέλος ο διαλύτης αποστάζεται από το τμήμα καθαρισμού στον αντιδραστήρα πολυμερισμού (Εικόνα 4.12) και το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται μέσω σύντηξης (Γ).

Στη συνέχεια ακολουθεί θραύση του λεπτού γυάλινου υμενίου της αμπούλας του στυρενίου και του απαρχητή με παράλληλη έναρξη του πολυμερισμού. Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου (~2 ημέρες) λαμβάνεται δειγματολήπτης ώστε να προσδιοριστούν τα μοριακά χαρακτηριστικά της πρώτης συστάδας και ακολουθεί η προσθήκη του δεύτερου μονομερούς, ισοπρενίου, με απόσταξη του στον αντιδραστήρα πολυμερισμού.



Εικόνα 4.12. Απόσταξη διαλύτη από το τμήμα καθαρισμού στον αντιδραστήρα πολυμερισμού.

Μετά το πέρας του πολυμερισμού το διάλυμα βενζολίου/PS-*b*-PI⁻Li⁺ λαμβάνεται στη φιάλη σχηματισμού του σύνθετου υλικού ενώ μία ποσότητα παραμένει στον αντιδραστήρα πολυμερισμού για να προσδιοριστούν τα μοριακά χαρακτηριστικά του συμπολυμερούς μέσω κατάλληλων τεχνικών (SEC, ¹H-NMR).



Σχήμα 4.1. Αντίδραση πολυμερισμού δειγμάτων PS-*b*-PI⁻Li⁺.

Η φιάλη απομακρύνεται από τον αντιδραστήρα με σύντηξη (Δ) (Εικόνα 4.11) και ακολουθεί η θραύση του λεπτού γυάλινου υμένα της αμπούλας των νανοσωλήνων άνθρακα, κατεργασία σε λουτρό υπερήχων για ~5 λεπτά στους 40°C και στη συνέχεια ανάδευση για 3 ημέρες στου 40-45°C. Η αντίδραση ολοκληρώθηκε με χρήση μέσου τερματισμού MeOH. Τέλος η φιάλη σχηματισμού των σύνθετων ανοίγεται και το διάλυμα αφήνεται σε απαγωγό μέχρις πλήρους εξάτμισης του διαλύτη.

Γενική Πειραματική Πορεία Δείγματα MWCNTs-*q*-PS-*q*-MWCNTs:

Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που αναφέρθηκε προηγουμένα αλλά απουσιάζει η γυαλίνη αμπούλα με το μονομερές του ισοπρενίου και το στάδιο του πολυμερισμού του (Εικόνα 4.13). Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου, αυτό συγκεντρώνεται στη φιάλη παρασκευής του σύνθετου και στη συνέχεια στο “ζωντανό”

πολυμερές $\text{Li}^+ \text{PS}^- \text{Li}$ προστίθενται οι νανοσωλήνες άνθρακα, ακολουθεί κατεργασία σε λουτρό υπερήχων για ~5 λεπτά στους 40°C και στη συνέχεια ανάδευση για 3 ημέρες στο $40-45^\circ\text{C}$. Η αντίδραση ολοκληρώνεται με χρήση μέσου τερματισμού MeOH . Τέλος, η φιάλη σχηματισμού των σύνθετων ανοίγεται και το διάλυμα αφήνεται σε απαγωγό μέχρι πλήρους εξάτμισης του διαλύτη.



Εικόνα 4.13. Φωτογραφία συσκευής για σύνθεση δειγμάτων του τύπου $\text{MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs}$.

4.9.2. Σύνθετα Πολυμερών με Χημικά Τροποποιημένα Οξείδια Γραφενίου

4.9.2.1. Σύνθεση Πολυμερών με υδροξυλιωμένα άκρα

Πειραματική Πορεία για τα Δείγματα τύπου PS-b-PI-OH :

Και σε αυτή τη διαδικασία κατασκευάζεται μέσω υαλουργίας ο κατάλληλος γυάλινος αντιδραστήρας πολυμερισμού αντίστοιχος με αυτού για τα σύνθετα τύπου PS-b-PI-g-MWCNTs μόνο που τη θέση της φιάλης σχηματισμού των σύνθετων λαμβάνει η αμπούλα

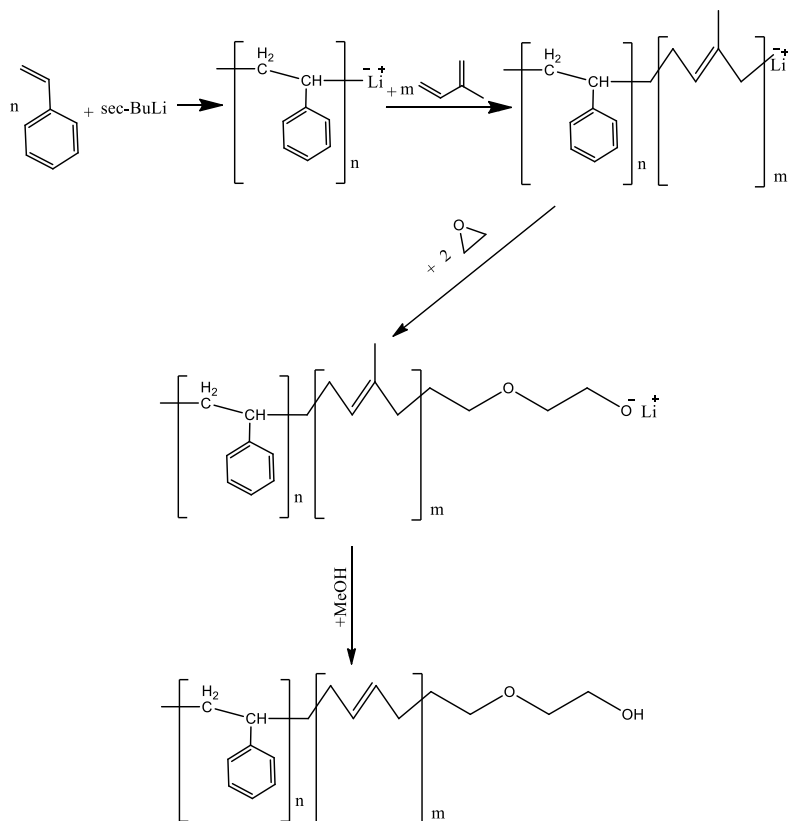
αραιωμένου αιθυλενοξειδίου και μεθανόλης και ακολουθούν τα υπόλοιπα αντιδραστήρια (απαρχητής και μονομερή στυρενίου και ισοπρενίου). Η συσκευή προσαρτάται στην γραμμή υψηλού κενού ελέγχεται για τρύπες με πηνίο τέσλα και στη συνέχεια απαερώνεται (Εικόνα 4.14). Από το ελαστικό πώμα γίνεται εισαγωγή του μέσου καθαρισμού του αντιδραστήρα (~ 4 ml, διάλυμα n-BuLi, 1,6M σε εξάνιο), το ελαστικό πώμα απομακρύνεται με σύντηξη και μετά από απαέρωση ακολουθεί η απόσταξη του διαλύτη (βενζολίου) με χρήση υγρού αζώτου. Η συσκευή απαερώνεται εκ νέου και απομακρύνεται από τη γραμμή υψηλού κενού μέσω σύντηξης.



Εικόνα 4.14. Συσκευή πολυμερισμού δειγμάτων τύπου PS-*b*-PI-OH.

Μετά το ξεπάγωμα του διαλύτη ακολουθεί καθαρισμός της συσκευής με το διάλυμα βενζολίου/n-BuLi και ξέπλυμα της συσκευής με επαναροή του βενζολίου. Τέλος, ο διαλύτης αποστάζεται από το τμήμα καθαρισμού στον αντιδραστήρα πολυμερισμού και το τμήμα καθαρισμού απομακρύνεται μέσω σύντηξης. Στη συνέχεια ακολουθεί θραύση του λεπτού γυάλινου υμένα της αμπούλας του στυρενίου και του απαρχητή με παράλληλη έναρξη του πολυμερισμού. Μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου (~2 ημέρες)

λαμβάνεται δειγματολήπτης ώστε να προσδιοριστούν τα μοριακά χαρακτηριστικά της πρώτης συστάδας και ακολουθεί η προσθήκη του δεύτερου μονομερούς, ισοπρενίου, με απόσταξη του στον αντιδραστήρα πολυμερισμού. Στο Σχήμα 4.2 αποικονίζεται η πορεία σύνθεσης του συμπολυμερούς PS-*b*-PI να είναι ίδια με εκείνη του Σχήματος 4.1 με διαφορά στο στάδιο τερματισμού όπου πρώτα εισάγεται το αραιωμένο διάλυμα αιθυλενοξειδίου.



Σχήμα 4.2. Αντίδραση σύνθεσης δειγμάτων τύπου PS-*b*-PI-OH.

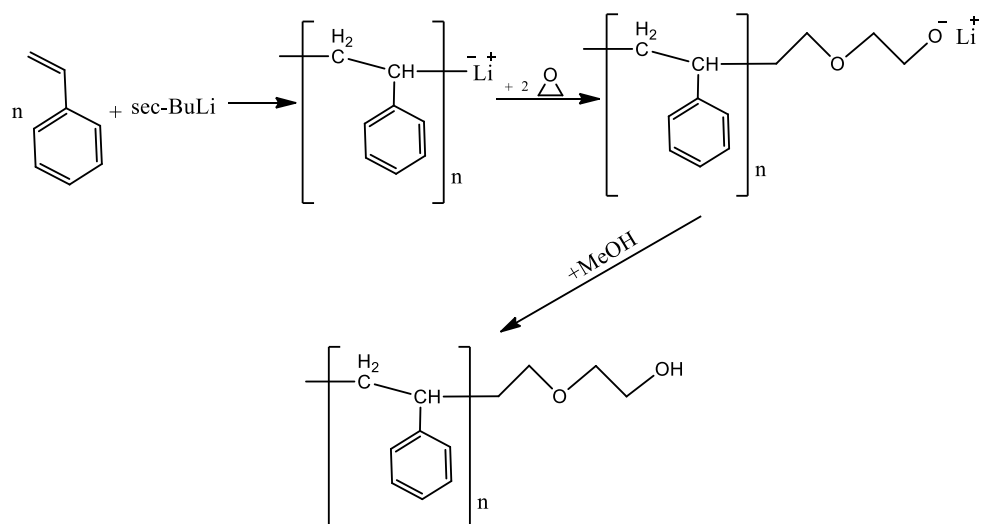
Συγκεκριμένα μετά το πέρας του πολυμερισμού ακολουθεί η προσθήκη του αραιωμένου αιθυλενοξειδίου στο διάλυμα και αφήνεται να αντιδράσει για 1 ημέρα. Τελικά ο πολυμερισμός τερματίζεται με τη θραύση του λεπτού γυάλινου υμένα της αμπούλας της μεθανόλης και το τελικό πολυμερές PS-*b*-PI-OH καταβυθίζεται σε περίσσια κρύας μεθανόλης. Στην Εικόνα 4.15 παρουσιάζεται η συσκευή σύνθεσης πριν την εισαγωγή του αιθυλενοξειδίου.



Εικόνα 4.15. Συσκευή πολυμερισμού δείγματος πολυμερούς με υδρόζυλο άκρο.

Πειραματική Πορεία για τα Δείγματα του Τύπου PS-OH:

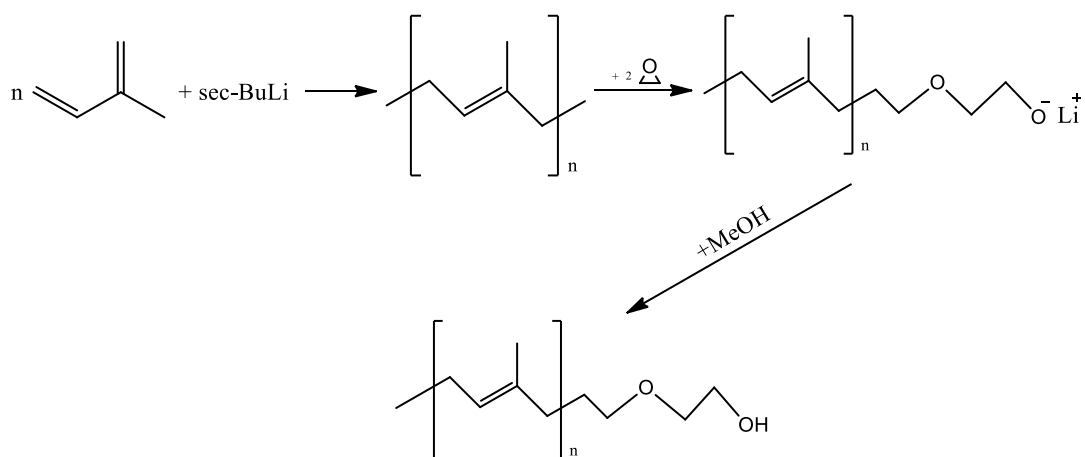
Στην περίπτωση του δείγματος PS-OH η πειραματική πορεία είναι ίδια με εκείνη που αναφέρθηκε προηγουμένος με τη διαφορά ότι μετά τον πολυμερισμό του στυρενίου ακολουθεί η προσθήκη του αραιωμένου αιθυλενοξειδίου και το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει για 1 ημέρα. Τελικά ο πολυμερισμός τερματίζεται με τη θραύση του λεπτού γυάλινου υμένα της αμπούλας της μεθανόλης και το τελικό πολυμερές PS-OH καταβυθίζεται σε περίσσια κρύας μεθανόλης. Στο Σχήμα 4.3 δίνονται οι αντιδράσεις σύνθεσης δειγμάτων τύπου PS-OH.



Σχήμα 4.3. Αντίδραση σύνθεσης δειγμάτων τύπου PS-OH.

Πειραματική Πορεία για τα Δείγματα του Τύπου PI-OH:

Στην περίπτωση του δείγματος PI-OH η πειραματική πορεία είναι ίδια με τις προηγούμενες μόνο που αρχικά θραύεται ο λεπτός γυάλινος υμένας της αμπούλας του ισοπρενίου και μετά την απόσταξη του στον αντιδραστήρα πολυμερισμού ακολουθεί με τον ίδιο τρόπο η προσθήκη του απαρηχτή. Μετά το πέρας του πολυμερισμού (~2 ημέρες) ακολουθεί η προσθήκη του αραιωμένου αιθυλενοξειδίου και το διάλυμα αφήνεται να αντιδράσει για 1 ημέρα. Τελικά ο πολυμερισμός τερματίζεται με τη θραύση του λεπτού γυάλινου υμένα της αμπούλας της μεθανόλης και το τελικό πολυμερές PI-OH καταβυθίζεται σε περίσσια κρύας μεθανόλης. Στο Σχήμα 4.4 δίνονται οι αντίστοιχες αντιδράσεις σύνθεσης δειγμάτων τύπου PI-OH.



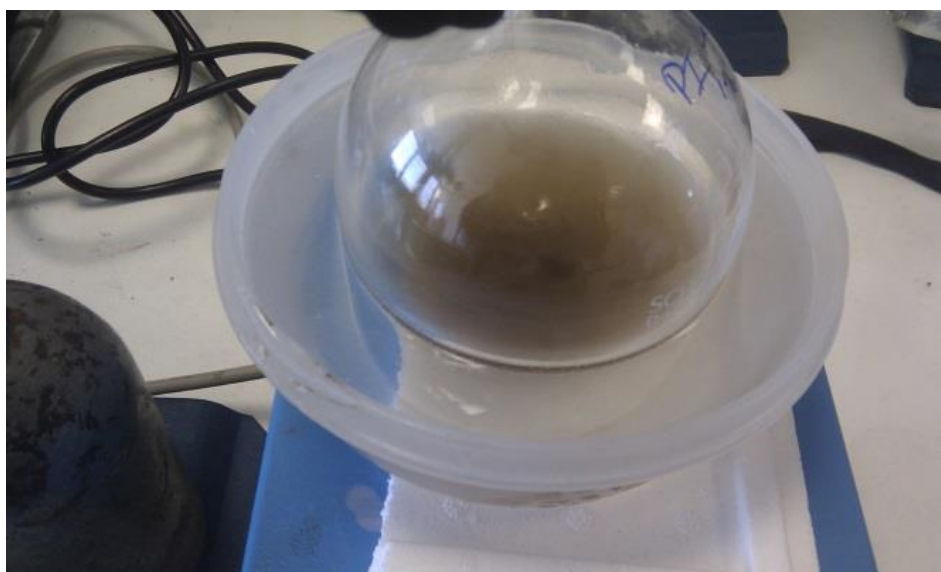
Σχήμα 4.4. Αντίδραση σύνθεσης δειγμάτων PI-OH.

Για όλα τα δείγματα μετά την καταβύθισή τους ακολούθησε απόρριψη του υπερκείμενου υγρού και ξήρανση σε φούρνο κενού για 2 ημέρες.

4.9.2.2. Σχηματισμός Σύνθετων Υδροξυλειωμένων Πολυμερών με Χημικά Τροποποιημένα Οξείδια Γραφενίων

Πειραματική Πορεία για τα Δείγματα τύπου PS-*b*-PI-*g*-CMGs, PS-*g*-CMGs, PI-*g*-CMGs:

Αρχικά σε σφαιρικές γυάλινες φιάλες 500ml έλαβε χώρα συνεχής ροή αδρανής ατμόσφαιρας (αργό) για την απομάκρυνση του αέρα και ακολούθησε εισαγωγή ~250ml άνυδρου τετραϋδροφουρανίου 1,5 gr από το εκάστοτε πολυμερές και 0,150 ή 0,450 gr GO-COOH (ανάλογα με το εάν το σύνθετο περιέχει 1% ή 3% κ.β. σε CMGs). Ακολούθησε σφράγισμα των φιαλών με ελαστικά πώματα και επαναροή με αργό. Στην συνέχεια μετά την πλήρη διάλυση του πολυμερούς και όσο το δυνατόν καλύτερη διασπορά του CMG ακολούθησε σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας στους ~5°C με χρήση παγόλουτρου και προσθήκη κατάλληλης κάθε φορά ποσότητας N-N'-δικυκλοεξυλοκαρβοδιιμιδίου (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC, Aldrich, 99%) και 4-διμεθυλοαμινοπυριδίνης (4-dimethylaminopyridine, DMAP, Aldrich, 99%). Μετά από δέκα λεπτά η θερμοκρασία σταδιακά επανέρχεται στους 25°C με απομάκρυνση του παγόλουτρου και τα διαλύματα αφήνονται να αντιδράσουν για ~2 ημέρες (Εικόνα 4.16). Ακολουθεί καταβύθιση σε μεθανόλη, φιλτράρισμα, ξεπλύματα με άνυδρη μεθανόλη και ξήρανση σε φούρνο κενού για 2 ημέρες. Η παραπάνω διαδικασία βασίστηκε στην αντίδραση εστεροποίησης Steglich¹⁷¹ με κάποιες μικρές παραλλαγές.



Εικόνα 4.16. Παρασκευή σύνθετων ομοπολυμερών ή συμπολυμερών με CMGs.

¹⁷¹Neises, B.; Steglich, W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 522

4.10. Πίνακες Παρουσίασης Επιτυχών Δειγμάτων

Στους παρακάτω πίνακες παρατίθενται τα επιτυχή δείγματα που συντέθηκαν (ομοπολυμερή και συμπολυμερή) ή σχηματίστηκαν σύνθετα πολυμερικής μήτρας με MWCNTs ή χημικά τροποποιημένα οξείδια γραφενίου (CMGs) καθώς και οι ποσότητες των μονομερών, απαρχητών, MWCNTs και CMGs που χρησιμοποιήθηκαν. Σημειώνεται ότι για κάποιες ομάδες συνθέτων έλαβε χώρα μία σύνθεση συμπολυμερούς το οποίο στη συνέχεια μοιράστηκε σε δύο φιάλες παρασκευής σύνθετου με διαφορετική ποσότητα MWCNTs ή CMGs.

Πίνακας 4.1. Πειραματικά δεδομένα για τα σύνθετα με τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος.

Δείγμα	Ποσότητα Στυρενίου (g)	Ποσότητα Ισοπρενίου (g)	Απαρχητής s-BuLi (mmol)	Ποσότητα MWCNTs (g)
PS-b-PI-g-MWCNTs 20/20 1%	11,25	11,25	0,562	0,110
PS-b-PI-g-MWCNTs 20/20 3%				0,310
PS-b-PI-g-MWCNTs 10/30 1%	17,25	5,75	0,575	0,108
PS-b-PI-g-MWCNTs 10/30 3%				0,314
PS-b-PI-g-MWCNTs 35/35 1%	12,0	12,0	0,342	0,115
PS-b-PI-g-MWCNTs 35/35 3%				0,302
PS-b-PI-g-MWCNTs 52,5/17,5 1%	17,25	5,75	0,328	0,107
PS-b-PI-g-MWCNTs 52,5/17,5 3%				0,305
MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs	10	-----	(DLI) 0,035	0.304
MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs	10,5	-----	(DLI) 0,058	0.310

Πίνακας 4.2. Πειραματικά δεδομένα για τα ομοπολυμερή και συμπολυμερή με υδρόζυλο άκρα.

Δείγμα	Ποσότητα Στυρενίου (g)	Ποσότητα Ισοπρενίου (g)	Απαρχητής s-BuLi (mmol)	Ποσότητα αιθυλενοξυδίου (mmoles)
PS-b-PI-OH 20/20	7,88	7,88	0,394	0,788
PS-b-PI-OH 10/30	13,95	4,66	0,465	0,93
PS-OH	10,00	-----	1,00	2,00
PI-OH	-----	15,64	1,56	3,12

Πίνακας 4.3. Πειραματικά δεδομένα για τα σύνθετα με το χημικά τροποποιημένο οξείδιο γραφενίου.

Δείγμα	Ποσότητα Πολυμερούς (g)	Ποσότητα DCC (mg)	Ποσότητα DMAP (mg)	Ποσότητα CMGs (g)
PS-b-PI-g-CMGs 20/20 1%	1,52	10,3	6,1	0,155
PS-b-PI-CMGs 20/20 3%	1,55	25,9	15,3	0,452
PS-b-PI-g-CMGs 10/30 1%	1,52	9,7	5,75	0,152
PS-b-PI-g-CMGs 10/30 3%	1,53	25,0	14,9	0,453
PS-g-CMGs 1%	1,51	38,0	22,8	0,157
PS-g-CMGs 3%	1,57	67,0	39,7	0,461
PI-g-CMGs 1%	1,55	38,0	23,9	0,155
PI-g-CMGs 3%	1,54	100,0	59,5	0,451

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Ανάλυση Αποτελεσμάτων

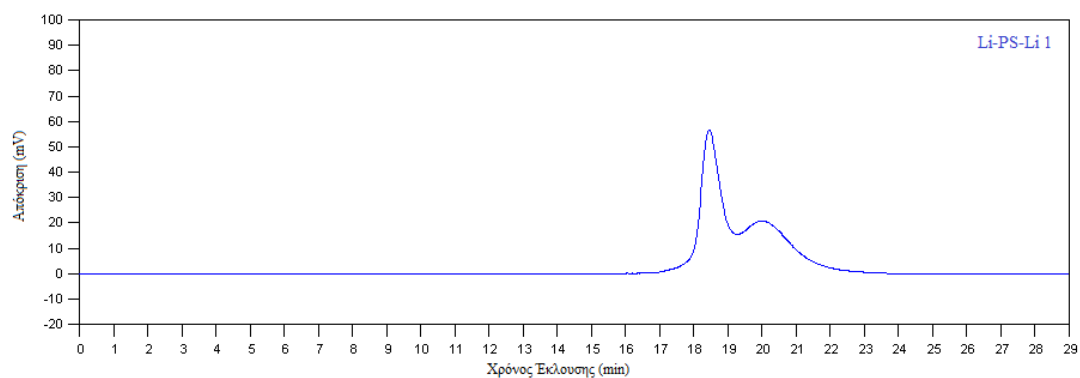
5.1. Προσδιορισμός Μέσων Μοριακών Βαρών και Κατανομών Μοριακών Βαρών (I) με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών

Με την χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός των μοριακών χαρακτηριστικών των πολυμερών που αποτέλεσαν τις μήτρες των σύνθετων υλικών. Στις περιπτώσεις των συμπολυμερών για να γίνει εφικτός ο προσδιορισμός των μοριακών χαρακτηριστικών της πρώτης συστάδας λαμβάνονταν δειγματολήπτης μετά την ολοκλήρωση του πολυμερισμού του στυρενίου. Για τα σύνθετα με νανοσωλήνες άνθρακα για να καταστεί δυνατός ο προσδιορισμός των μοριακών χαρακτηριστικών πριν την εισαγωγή των νανοσωλήνων άνθρακα στο “ζωντανό” πολυμερές μία ποσότητα δείγματος παρέμενε στον αντιδραστήρα πολυμερισμού ενώ το υπόλοιπο δείγμα μεταφέρονταν στην φιάλη σχηματισμού του σύνθετου. Τα σύνθετα υλικά δεν μπορούν να χαρακτηριστούν με χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών λόγω των MWCNTs ή CMGs που περιέχουν. Τα πρόσθετα αυτά μπορεί να φράξουν τους πόρους του πληρωτικού υλικού που αποτελεί το μέσο διαχωρισμού και βρίσκεται μέσα στις στήλες του οργάνου με αποτέλεσμα την εξαγωγή λανθασμένων συμπερασμάτων.

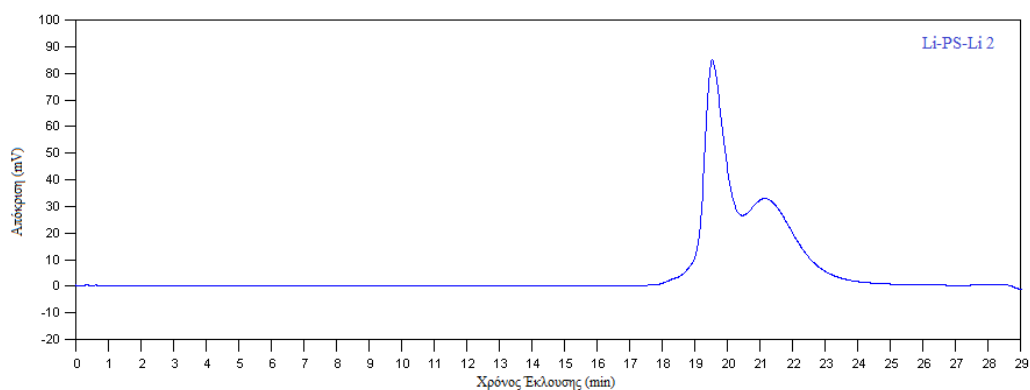
Η οργανολογία χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών που χρησιμοποιήθηκε για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων είναι της εταιρίας Polymer Laboratories μοντέλο PL-GPC50 με λογισμικό ελέγχου PL Datastream της ίδιας εταιρίας. Ο διαλύτης του οργάνου είναι το THF, οι στήλες είναι τύπου PLgel 5μm Mixed (300x5 mm) καθώς και μία προστήλη PLgel-column guard και η ροή είναι 1 ml/min. Η διάρκεια κάθε μέτρησης είναι 35 λεπτά και η συγκέντρωση των δειγμάτων κυμαίνεται από 0,1-0,5 w/v.

Α) Σύνθετα με Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος (MWCNTs)

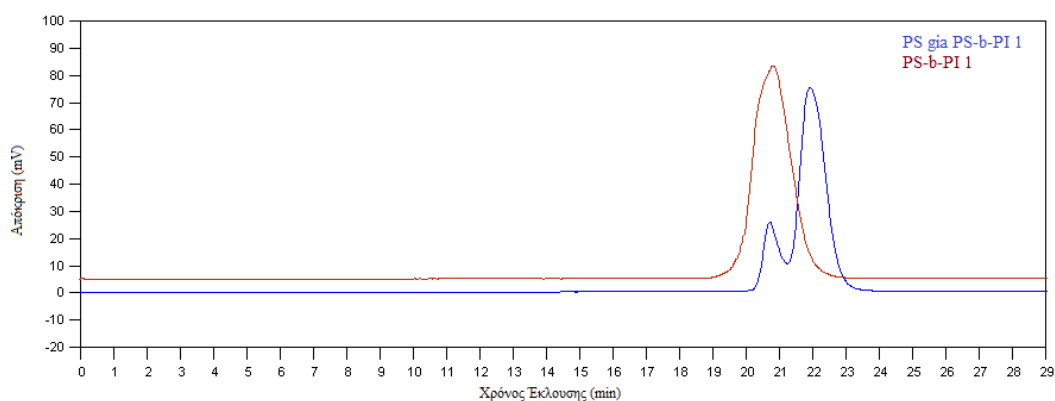
Παρακάτω παρατίθενται τα χρωματογραφήματα SEC των ομοπολυμερών και συμπολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες για τα σύνθετα τύπου πολυμερές/MWCNTs (Εικόνα 5.1-5.6)



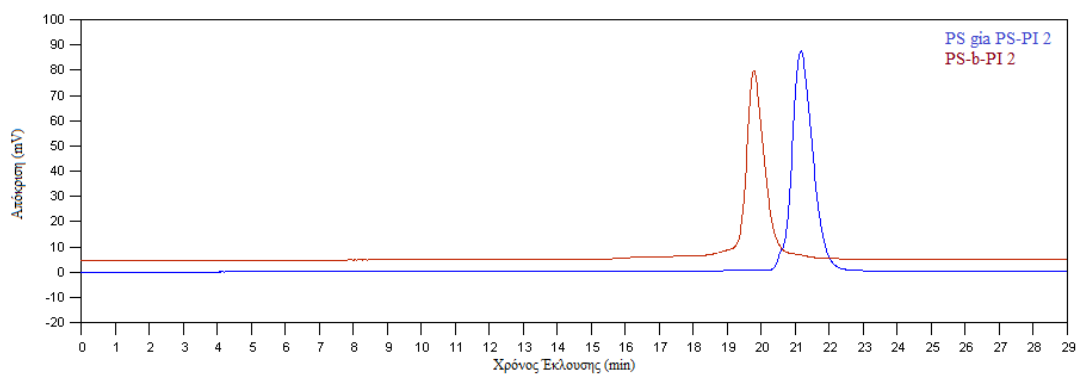
Εικόνα 5.1. Χρωματογράφημα διδραστικού ομοπολυμερούς *PS-I* για το σύνθετο *MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs 1*.



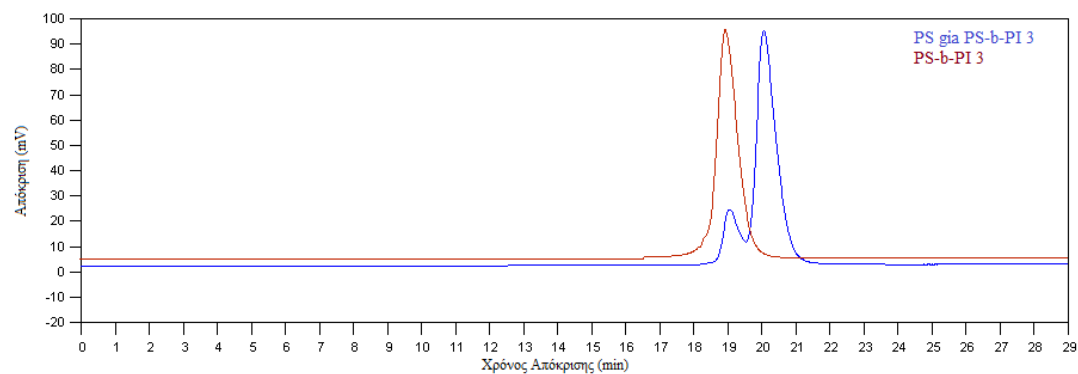
Εικόνα 5.2. Χρωματογράφημα διδραστικού ομοπολυμερούς *PS-2* για το σύνθετο *MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs 2*.



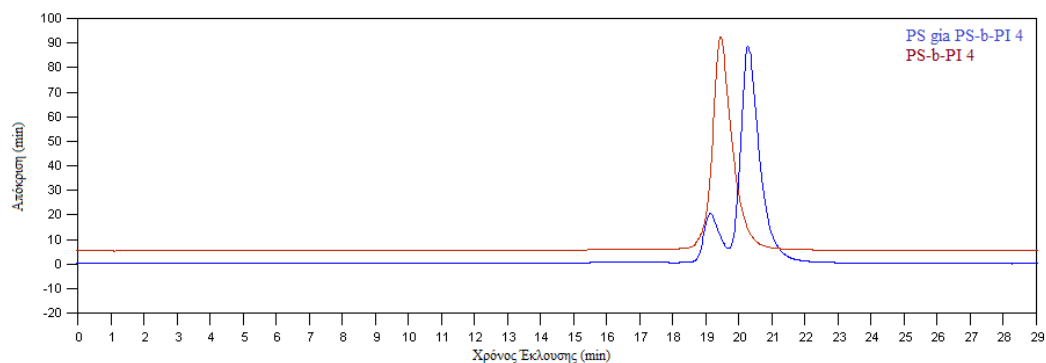
Εικόνα 5.3. Χρωματογράφημα δισυσταδικού συμπολυμερούς *PS-b-PI 1* για τα σύνθετα *PS-b-PI-g-MWCNTs 1-1%* και *PS-b-PI-g-MWCNTs 1-3%*.



Εικόνα 5.4. Χρωματογράφημα δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI 2 για τα σύνθετα PS-b-PI-g-MWCNTs 2-1% και PS-b-PI-g-MWCNTs 2-3%.



Εικόνα 5.5. Χρωματογράφημα δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI 3 για τα σύνθετα PS-b-PI-g-MWCNTs 3-1% και PS-b-PI-g-MWCNTs 3-3%.



Εικόνα 5.6. Χρωματογράφημα δισυσταδικού συμπολυμερούς PS-b-PI 4 για τα σύνθετα PS-b-PI-g-MWCNTs 4-1% και PS-b-PI-g-MWCNTs 4-3%.

Από τα χρωματογραφήματα (Εικόνες 5.1-5.6) προκύπτει πως όλα τα συμπολυμερή που συντέθηκαν θεωρούνται πρότυπα με κατανομές μοριακών βαρών $I < 1.1$ και τα επιθυμητά κατά περίπτωση μοριακά βάρη. Στις περιπτώσεις των πρώτων κλάδων πολυστυρενίου εμφανίζεται μία μικρότερη δεύτερη κορυφή σε μικρότερο χρόνο έκλουσης από αυτόν της κύριας κορυφής του πολυμερούς. Αυτό συμβαίνει διότι για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών της πρώτης συστάδας λαμβάνεται δειγματολήπτης στον οποίο το πολυμερές τερματίζεται στον αέρα παρουσία ατμών μεθανόλης. Οπότε ένα μικρό μέρος του πολυμερούς τερματίζεται με συνένωση των αλυσίδων, και αποκτά διπλάσιο μοριακό βάρος από το πραγματικό, και το μεγαλύτερο μέρος με απενεργοποίηση του ενεργού κέντρου Li^+ μέσω αντικατάστασης με H (από τη μεθανόλη) και έχει το πραγματικό μοριακό βάρος του πολυμερούς που παρέμεινε στον αντιδραστήρα πολυμερισμού. Στην περίπτωση της σύνθεσης του διδραστικού πολυστυρενίου η διαδικασία σύνθεσης με τον διδραστικό απαρχητή DLI είχε ως αποτέλεσμα την παράλληλη σύνθεση μονοδραστικού πολυστυρενίου αλλά και διδραστικού πολυστυρενίου με αποτέλεσμα την ταυτόχρονη σύνθεση δύο μακρομοριακών αλυσίδων PS διαφορετικών μοριακών χαρακτηριστικών σε αναλογία 30/70. Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο η σύνθεση του διδραστικού απαρχητή DLI διαρκεί 3 ημέρες και προκύπτει από την αντίδραση του αντιδραστήριου PEB με το sec-BuLi που έχει προστεθεί σε μεγάλη περίσσεια (1:2,1 αντίστοιχα η αναλογία $[\text{PEB}]:[\text{s-BuLi}]$). Ο μεγάλος χρόνος αντίδρασης οφείλεται στην αργή αντίδραση της ανόρθωσης των βινυλικών διπλών δεσμών του PEB. Εάν στο διάλυμα υπάρχουν ακαθαρσίες τότε στην περίπτωση αυτή απενεργοποιείται το s-BuLi με αποτέλεσμα τη ολοκληρωμένη ανόρθωση και των δύο βινυλικών δεσμών. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία περί διδραστικών απαρχητών το συγκεκριμένο σύστημα συνήθως οδηγεί στην συνύπαρξη μονοδραστικών και διδραστικών προϊόντων σε αναλογία 10/90, ενώ ανάλογα με το μοριακό βάρος του τελικού διδραστικού πολυμερούς η αντίδραση έναρξης είναι πολύ αργή σε σχέση με εκείνη της διάδοσης οδηγώντας σε υψηλές κατανομές μοριακών βαρών (συνλήθως $\sim 1,2$). Είναι επομένως εμφανές από τις Εικόνες 5.1 και 5.2 ότι ο DLI διδραστικός απαρχητής εμπεριέχει υψηλό ποσοστό μονοδραστικών ($\sim 30\%$), οδηγώντας σε μη επιθυμητά αποτελέσματα.

Στους Πίνακες 5.1 και 5.2 δίνονται τα μοριακά χαρακτηριστικά ($\overline{M}_n$: μέσω μοριακό βάρος κατά αριθμό, I: κατανομή μοριακών βαρών και % κ.β. σύσταση των συστάδων των πολυμερών) για τα σύνθετα πολυμερές/MWCNTs.

Πίνακας 5.1. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερικών μητρώων σύνθετων πολυστυρενίου με νανοσωλήνες άνθρακα.

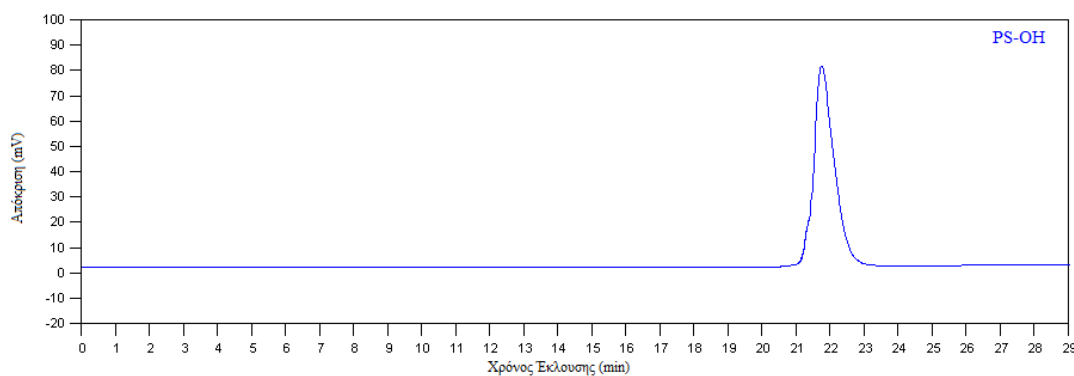
Δείγματα	Li-PS-Li $\bar{M}_n(g/mol)$	PS-Li $\bar{M}_n(g/mol)$	$I_{Li-PS-Li}$	I_{PS-Li}
PS 1	140000	61000	1.02	1.08
PS 2	90000	39700	1.03	1.02

Πίνακας 5.2. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερικών μητρώων σύνθετων με νανοσωλήνες άνθρακα.

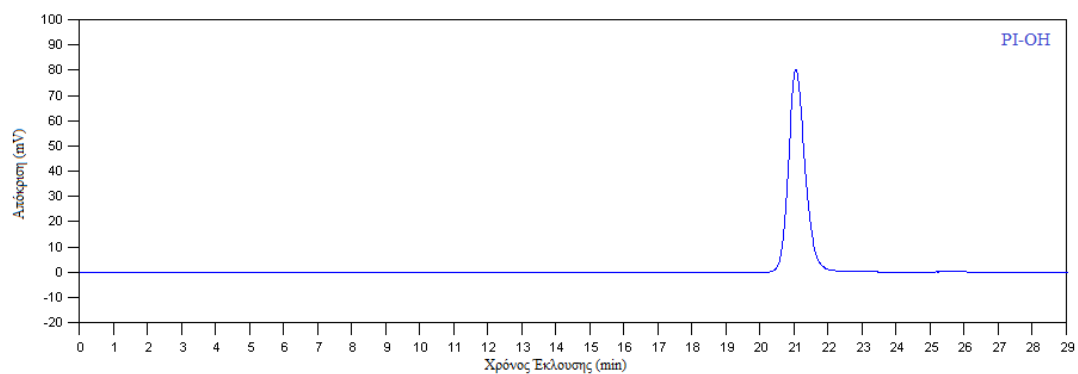
Δείγμα	PS $\bar{M}_n(g/mol)$	PI $\bar{M}_n(g/mol)$	PS-b-PI $\bar{M}_n(g/mol)$	I_{PS}	$I_{PS-b-PI}$	% κ.β. PS	% κ.β. PI
PS-b-PI 1	21000	21000	42000	1.04	1.08	50	50
PS-b-PI 2	37500	30500	68000	1.04	1.05	55	45
PS-b-PI 3	30000	10000	40000	1.04	1.05	75	25
PS-b-PI 4	54000	17000	71000	1.03	1.04	76	24

Σύνθετα με Χημικά Τροποποιημένο Οξείδιο του Γραφενίου (CMGs)

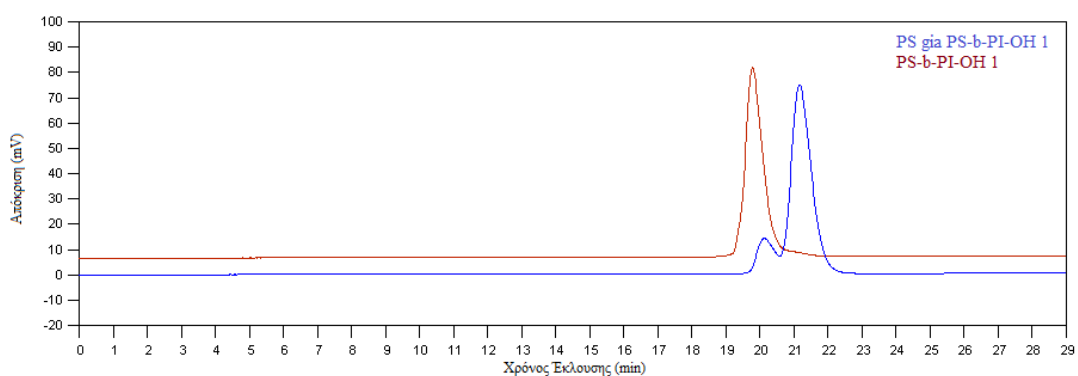
Στις Εικόνες 5.7-5.10 παρατίθενται τα χρωματογραφήματα των δραστικών ομοπολυμερών (PS-OH, PI-OH) και συμπολυμερών (PS-b-PI-OH) που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες για τα σύνθετα τύπου Πολυμερές/CMGs.



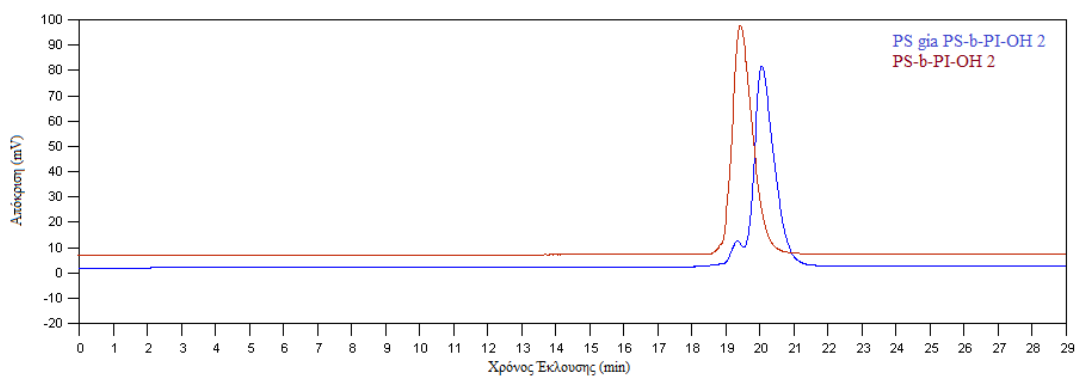
Εικόνα 5.7. Χρωματογράφημα δείγματος PS-OH για τα σύνθετα PS- g-CMGs 1% και PSg-CMGs 3%.



Εικόνα 5.8. Χρωματογράφημα δείγματος *PI-OH1* για τα σύνθετα *PI-g-CMGs 1%* και *PI-g-CMGs 3%*.



Εικόνα 5.9. Χρωματογράφημα δείγματος *PS-b-PI-OH 1* για τα σύνθετα *PS-b-PI-g-CMGs 1-1%* και *PS-b-PI-g-CMGs 1-3%*.



Εικόνα 5.10. Χρωματογράφημα δείγματος *PS-b-PI-OH 2* για τα σύνθετα *PS-b-PI-g-CMGs 2-1%* και *PS-b-PI-g-CMGs 2-3%*.

Στους Πίνακες 5.3-5.5 δίνονται τα μοριακά χαρακτηριστικά ($\overline{M}_n$, I, %κ.β.) των πολυμερών για τα σύνθετα πολυμερές/CMGs.

Πίνακας 5.3. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερικών μητρών PS-OH σύνθετων με χημικά τροποποιημένα οξείδια γραφενίου.

Δείγματα	PS $\overline{M}_n(g/mol)$	I _{PS}
PS-OH	10500	1.06

Πίνακας 5.4. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερικών μητρών PI-OH σύνθετων με χημικά τροποποιημένα οξείδια γραφενίου.

Δείγματα	PI $\overline{M}_n(g/mol)$	I _{PI}
PI-OH	11000	1.04

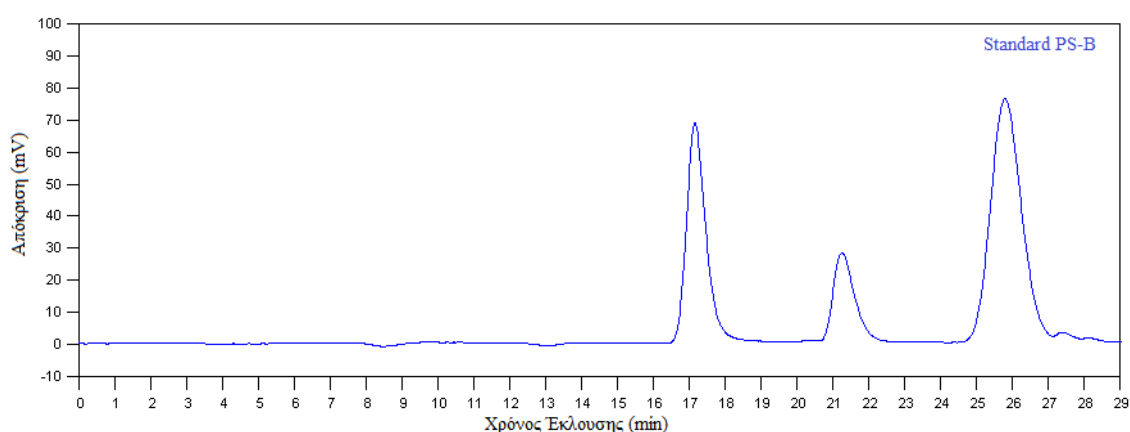
Πίνακας 5.5. Μοριακά χαρακτηριστικά πολυμερικών μητρών PS-b-PI-OH σύνθετων με χημικά τροποποιημένα γραφένια.

Δείγματα	PS $\overline{M}_n(g/mol)$	PI $\overline{M}_n(g/mol)$	PS-b-PI-OH $\overline{M}_n(g/mol)$	I _{PS}	I _{PS-b-PI}	% κ.β. PS	% κ.β. PI
PS-b-PI-OH 1	21000	17500	38500	1.03	1.04	54	46
PS-b-PI-OH 2	31000	10500	41500	1.05	1.06	75	25

Από τα χρωματογραφήματα (Εικόνες 5.7-5.10) προκύπτει πως όλα τα συμπολυμερή που συντέθηκαν θεωρούνται πρότυπα με κατανομές μοριακών βαρών $I < 1.1$ και με τα επιθυμητά κατά περίπτωση μοριακά βάρη. Στις περιπτώσεις των πρώτων κλάδων πολυστυρενίου εμφανίζεται κατά περίπτωση μια μικρότερη δεύτερη κορυφή σε χρόνο μικρότερο από αυτόν της κύριας κορυφής του πολυμερούς. Αυτό συμβαίνει διότι για τον προσδιορισμό των μοριακών χαρακτηριστικών της πρώτης συστάδας λαμβάνεται δειγματολήπτης στον οποίο το

πολυμερές τερματίζεται στον αέρα παρουσία ατμών μεθανόλης, σύμφωνα με την αιτιολόγηση που ήδη αναφέρθηκε.

Πρέπει να σημειωθεί πως η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών βαθμονομείται κάθε φορά προστίθεται νέος διαλύτης (φέρων διαλύτης THF) (~15 ημέρες) με δέκα πρότυπα πολυστυρενίου με εύρος μοριακών βαρών από 540 g/mol έως 3114000 g/mol και καθημερινά γίνεται μέτρηση με διάλυμα τριών από τα προαναφερθέντα πρότυπα (αρκεί να υποδεικνύουν ικανοποιητική ευκρίνεια κατά την μέτρηση, δηλαδή οι κορυφές να είναι απόλυτα ευδιάκριτες) όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.11 με σκοπό την εξάλειψη σφαλμάτων στην μέτρηση. Παράλληλα, επειδή η χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών είναι έμμεση μέθοδος προσδιορισμού των μέσων μοριακών βαρών γι' αυτό και απαιτείται βαθμονόμηση. Βασίζεται δηλαδή στον χρόνο έκλουσης ενός πολυμερούς με συγκεκριμένο υδροδυναμικό όγκο τον οποίο συγκρίνει με τον χρόνο έκλουσης των υδροδυναμικών όγκων των μοριακών βαρών των προτύπων δειγμάτων. Ο υδροδυναμικός όγκος όμως για ένα πολυμερές εξαρτάται πέρα από το μοριακό βάρος του πολυμερούς και από την δομή και τη σύστασή του. Επειδή η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με πρότυπα πολυστυρενίου κάθε φορά που ένα δείγμα με διαφορετική χημική σύσταση ή/και δομή μετριέται, πρέπει το αποτέλεσμα να ανάγεται στο σωστό μέσω συντελεστών διόρθωσης από την παγκόσμια καμπύλη βαθμονόμησης της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών. Στην περίπτωση του πολυ(ισοπρενίου) που συντέθηκε σε αυτή την εργασία η μικροδομή του ήταν ~90% 1,4 (γραμμικό πολύ(ισοπρένιο)) και ο συντελεστής για την σωστή αναγωγή του αποτελέσματος της χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών είναι να διαιρεθούν τα φαινομενικά μέσα μοριακά βάρη με τον συντελεστή 1,6¹⁷².



Εικόνα 5.11. Χρωματογράφημα τριών προτύπων γραμμικού πολυστυρενίου, όπου είναι ξεκάθαρη η διακριτική ικανότητα ανάμεσα στα τρία διαφορετικά δείγματα.

¹⁷²Wu, Ch.-S.; *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques*, second edition, Taylor & Francis, 2005, New York

5.2. Ταυτοποίηση Πολυμερών Μέσω Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου (¹H-NMR)

Κατά τη φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου το προς εξέταση δείγμα τοποθετείται μέσα σε ομογενές, στατικό, μαγνητικό πεδίο και οι πυρήνες των ατόμων του διεγείρονται από ένα δευτερεύον ταλαντευόμενο μαγνητικό πεδίο. Η διέγερση αυτή σχετίζεται με την μαγνητική επιδεκτικότητα των ατόμων που εξαρτάται από το spin. Ουσιαστικά το δείγμα αλληλεπιδρά με τη μαγνητική ακτινοβολία και αυτό αντικατοπτρίζεται σε εύρος χημικών μετατοπίσεων. Για τη φασματοσκοπία ¹H-NMR παρασκευάστηκαν διαλύματα των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν ως μήτρες στα τελικά πολυμερή σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο (CDCl₃, Acros 99,6%) ~1% w/v, σε οργανολογία Bruker AV-250 Avance στους 25°C και συχνότητα συντονισμού ¹H-250MHz. Η επεξεργασία των φασμάτων έγινε με το λογισμικό TopSpin 2.1 της εταιρίας Bruker Για τον υπολογισμό της % κ.β. σύστασης των συστάδων του πολυμερούς χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι:

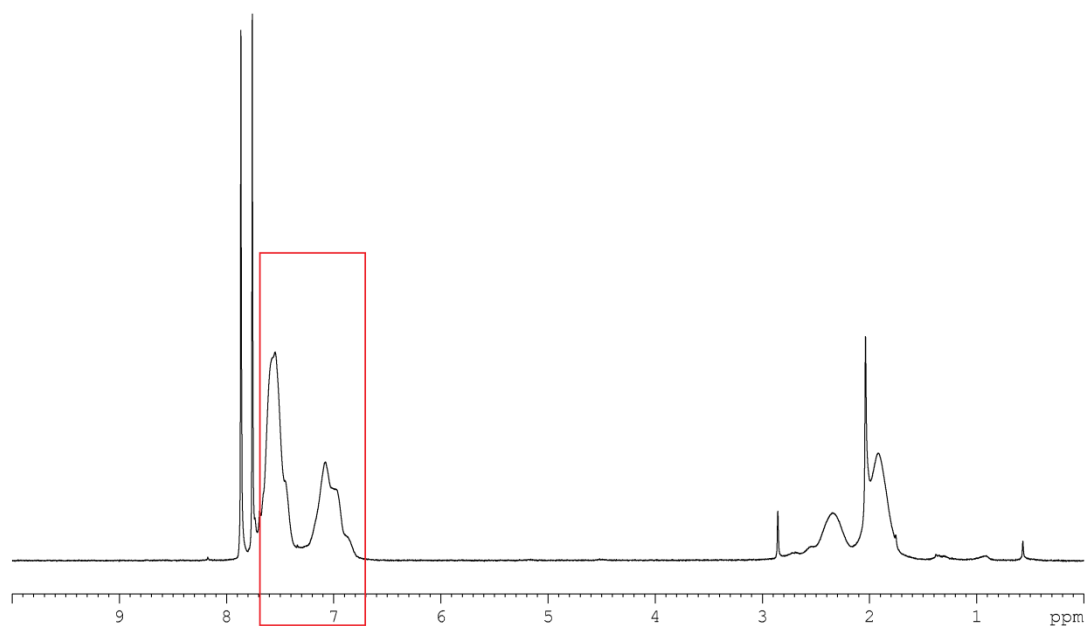
$$\text{σχετικά_mol} = \frac{\text{ολοκλήρωμα_που_αντιστοιχεί_στη_χημική_μετατόπιση}}{\text{αριθμός_πρωτονίων}}$$

$$\%mol = \frac{\text{σχετικά_mol_συστάδας}}{\text{σχετικά_mol_1_συστάδας} + \text{σχετικά_mol_2_συστάδας}} \times 100$$

$$\text{Συστάδα_ \%} = \text{MB}_{\text{δομικής_μονάδας}} \times \%mol$$

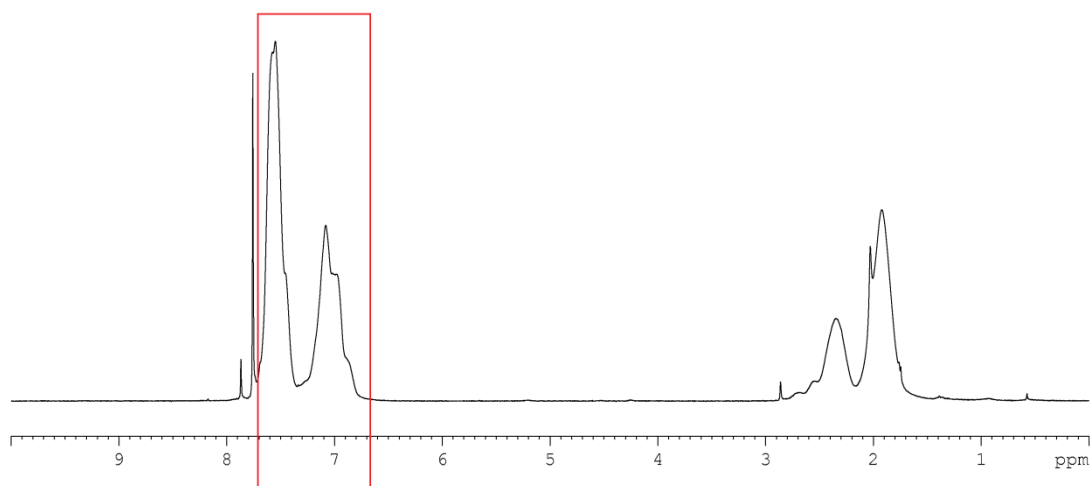
Στις Εικόνες 5.12-5.17 δίνονται τα φάσματα ¹H-NMR των ομοπολυμερών και συμπολυμερών των σύνθετων τύπου πολυμερές/MWCNTs.

PS 1

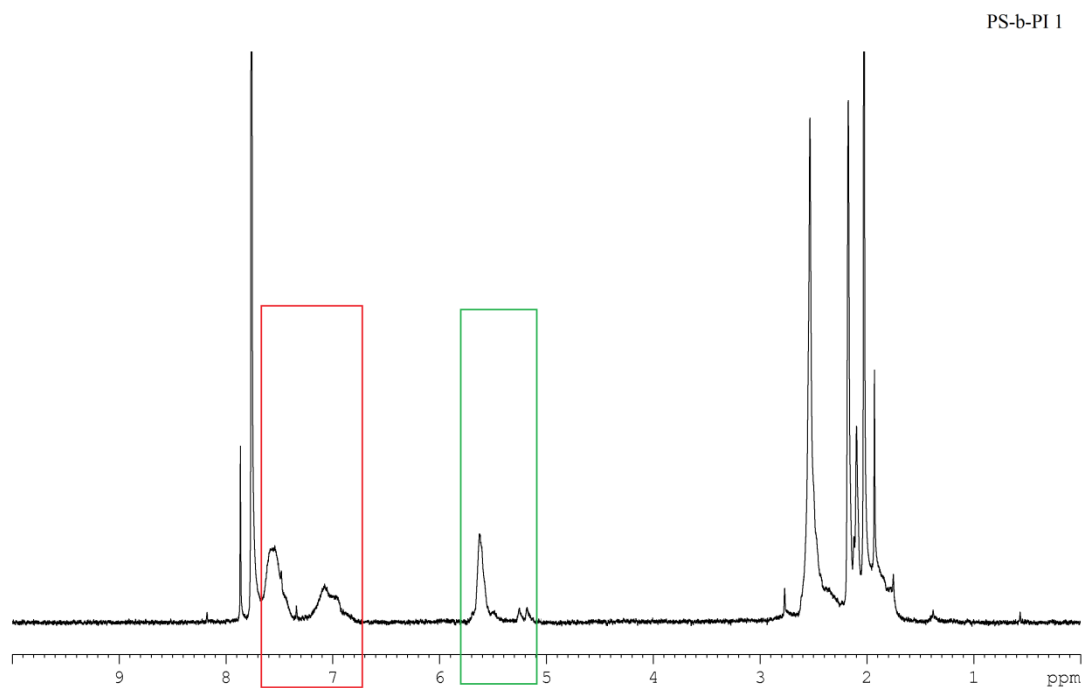


Εικόνα 5.12. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος PS 1 για το σύνθετο PS-*g*-MWCNTs 1-3%.

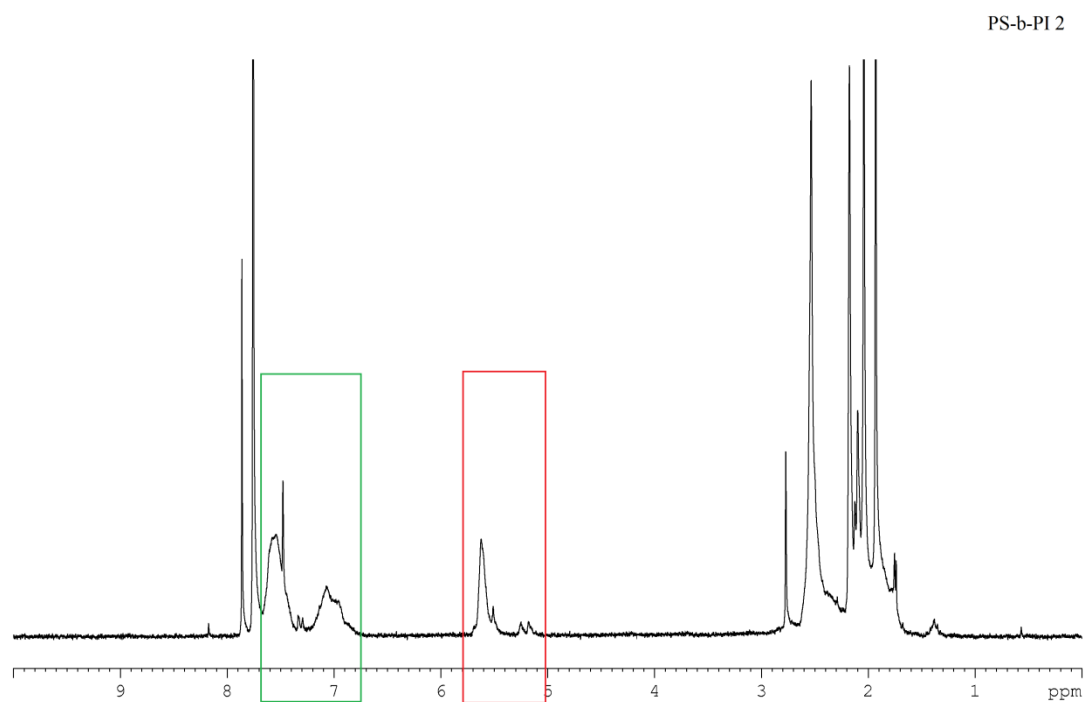
PS 2



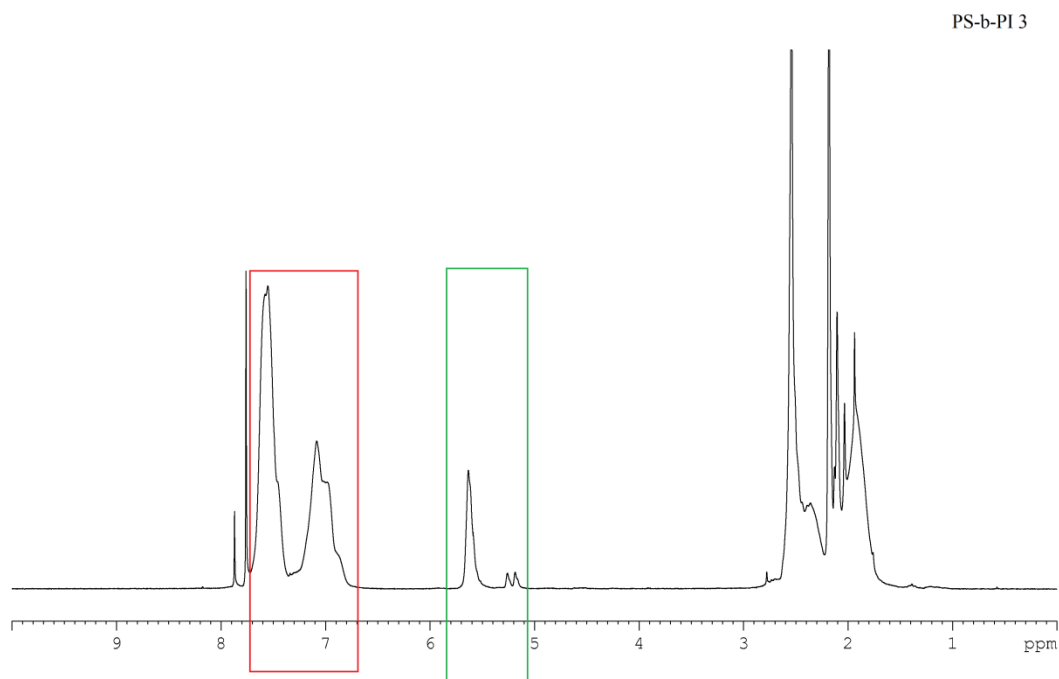
Εικόνα 5.13. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος PS 2 για το σύνθετο PS-*g*-MWCNTs 2-3%.



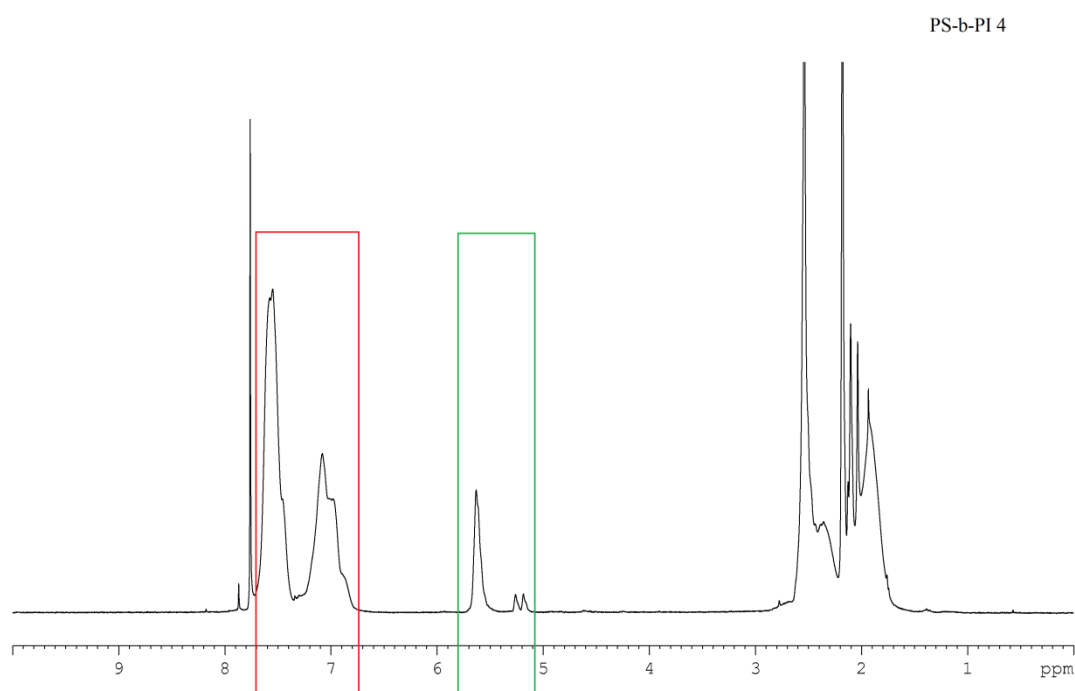
Εικόνα 5.14. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος *PS-b-PI 1* για τα σύνθετα *PS-b-PI-g-MWCNTs 1-1%* και *PS-b-PI-g-MWCNTs 1-3%*.



Εικόνα 5.15. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος *PS-b-PI 2* για τα σύνθετα *PS-b-PI-g-MWCNTs 2-1%* και *PS-b-PI-g-MWCNTs 2-3%*.



Εικόνα 5.16. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος PS-b-PI 3 για τα σύνθετα PS-b-PI-g-MWCNTs 3-1% και PS-b-PI-g-MWCNTs 3-3%.



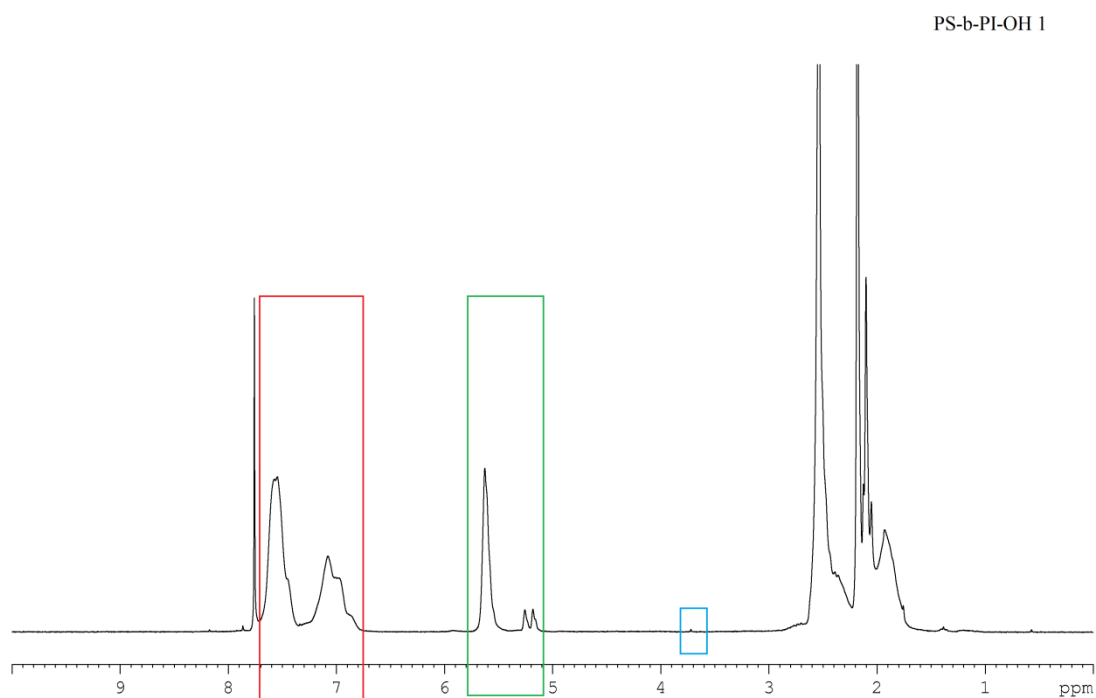
Εικόνα 5.17. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος PS-b-PI 4 για τα σύνθετα PS-b-PI-g-MWCNTs 4-1% και PS-b-PI-g-MWCNTs 4-3%.

Στον Πίνακα 5.6 δίνονται οι συστάσεις των συμπολυμερών σε PS και PI (% κ.β.) με βάση τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$.

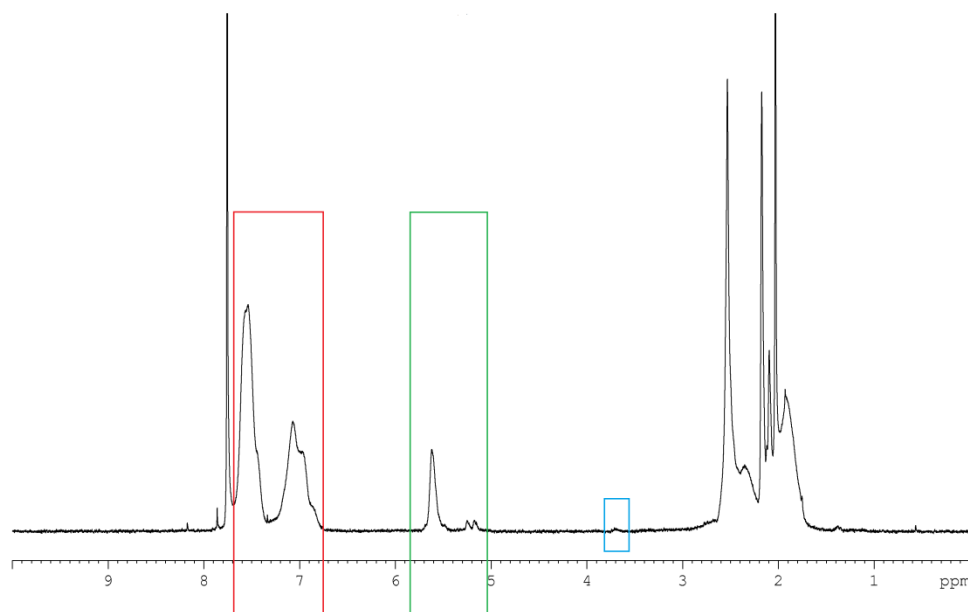
Πίνακας 5.6. Αποτελέσματα του προσδιορισμού της σύστασης των συμπολυμερών τύπου PS-*b*-PI με βάση τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$.

Δείγμα	% κ.β. PS	% κ.β. PI
PS- <i>b</i> -PI 1	46	54
PS- <i>b</i> -PI 2	49	51
PS- <i>b</i> -PI 3	74	26
PS- <i>b</i> -PI 4	75	25

Στις Εικόνες 5.18-5.19 δίνονται τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των δύο συμπολυμερών PS-*b*-PI-OH που χρησιμοποιήθηκαν για τα σύνθετα συμπολυμερές/CMGs.



Εικόνα 5.18. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος PS-*b*-PI-OH 1 για τα σύνθετα PS-*b*-PI-*g*-CMGs 1-1% και PS-*b*-PI-*g*-CMGs 1-3%.



Εικόνα 5.19. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος PS-b-PI-OH 2 για τα σύνθετα PS-b-PI-g-CMGs 2-1% και PS-b-PI-g-CMGs 2-3%.

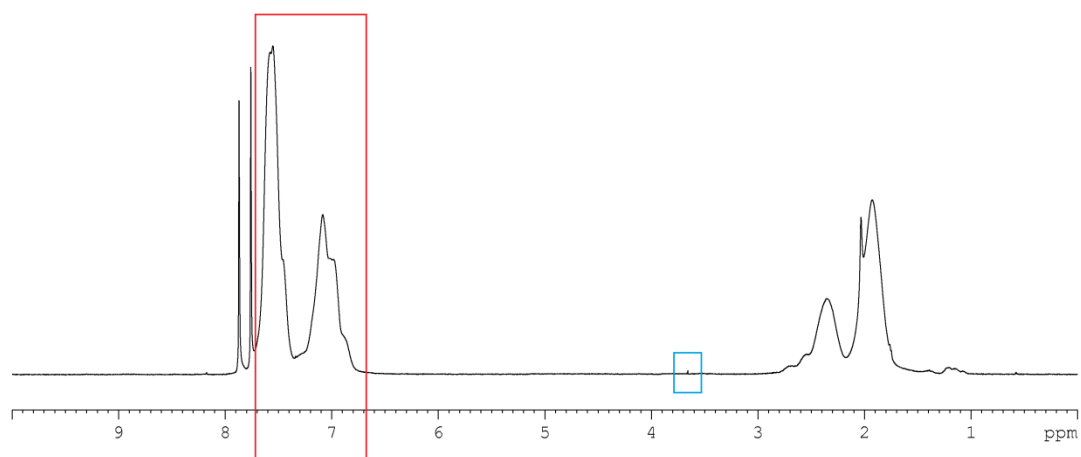
Στον πίνακα 5.7 που ακολουθεί δίνονται οι συστάσεις των δύο συμπολυμερών σε PS και PI (% κ.β.) με βάση τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$.

Πίνακας 5.7. Αποτελέσματα του προσδιορισμού της σύστασης των συμπολυμερών τύπου PS-b-PI-OH με βάση τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$.

Δείγμα	% κ.β. PS	% κ.β. PI
PS-b-PI-OH 1	51	49
PS-b-PI-OH 2	73	27

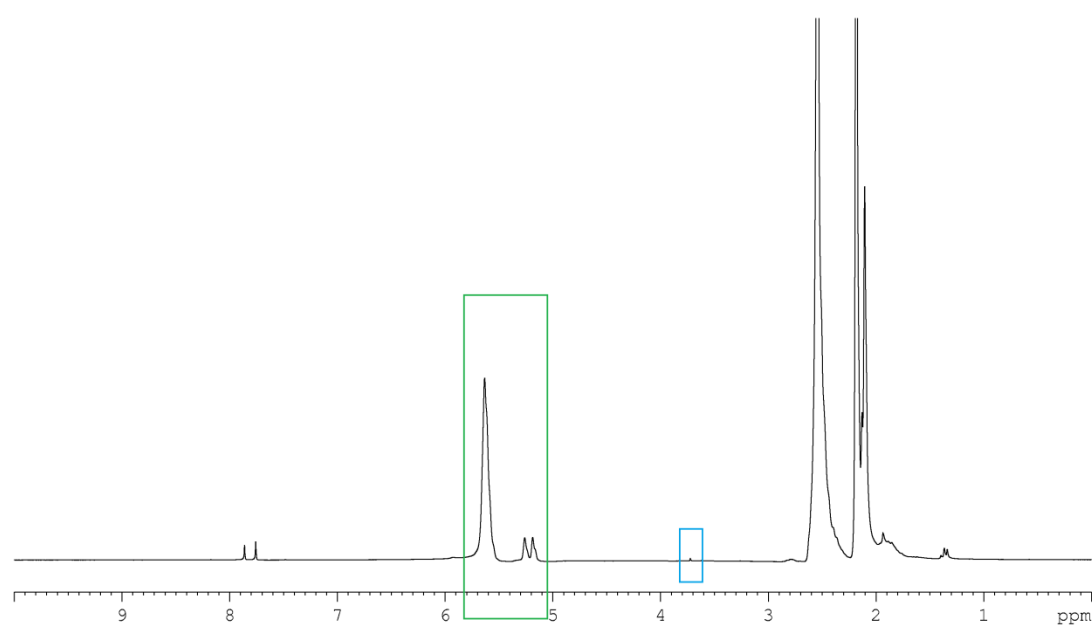
Στις Εικόνες 5.20-5.21 παρατίθενται τα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ των δραστικών πολυμερών PS-OH και PI-OH αντίστοιχα που χρησιμοποιήθηκαν στα σύνθετα με τα CMGs.

PS-OH



Εικόνα 5.20. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος PS-OH για τα σύνθετα PS- g-CMGs 1% και PS-g-CMGs 3%.

PI-OH



Εικόνα 5.21. Φάσμα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου δείγματος PI-OH για τα σύνθετα PI-g-CMGs 1% και PI-g-CMGs 3%.

Πίνακας 5.8. Συγκεντρωτικός πίνακας μοριακών χαρακτηριστικών των πολυμερών που αποτέλεσαν την μήτρα των σύνθετων υλικών.

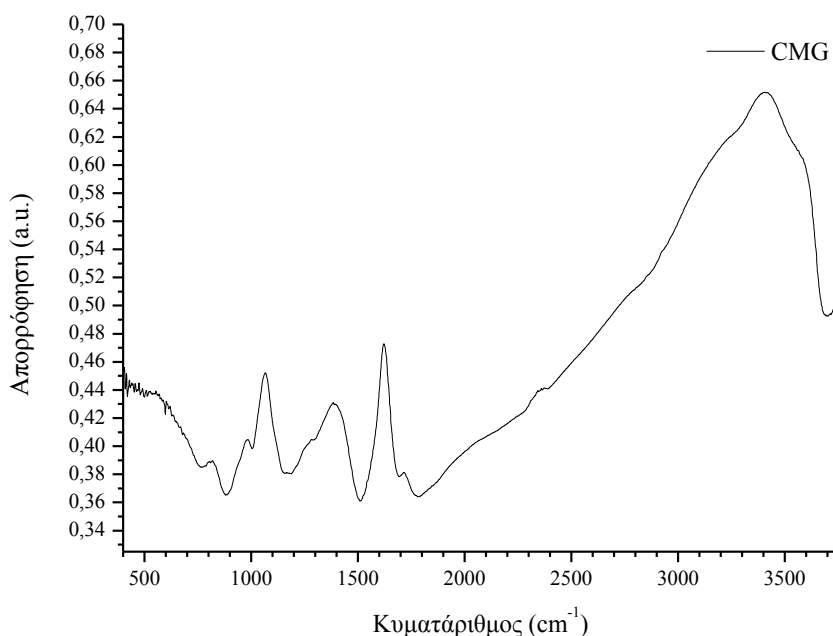
Δείγμα	PS $\bar{M}_n(g/mol)$	PI $\bar{M}_n(g/mol)$	PS-b-PI $\bar{M}_n(g/mol)$	I_{PS}	$I_{PS-b-PI}$	% κ.β. PS (GPC)	% κ.β. PI (GPC)	% κ.β. PS (NMR)	% κ.β. PI (NMR)
PS 1	140000 (1 ^η κορυφή) / 61000 (2 ^η κορυφή)	----	-----	1.02 (1 ^η κορυφή) / 1.08 (2 ^η κορυφή)	-----	-----	-----	-----	-----
PS 2	90000(1 ^η κορυφή) / 39700 (2 ^η κορυφή)	-----	-----	1.03(1 ^η κορυφή) / 1.02 (2 ^η κορυφή)	-----	-----	-----	-----	-----
PS-b-PI 1	21000	21000	42000	1.04	1.08	50	50	46	54
PS-b-PI 2	37500	30500	68000	1.04	1.05	55	45	49	51
PS-b-PI 3	30000	10000	40000	1.04	1.05	75	25	74	26
PS-b-PI 4	54000	17000	71000	1.03	1.04	76	24	75	25
PS-b-PI- OH 1	21000	17500	38500	1.03	1.04	54	46	51	49
PS-b-PI- OH 2	31000	10500	41500	1.05	1.06	75	25	73	27
PS-OH	10500	-----	-----	1.06	-----	-----	-----	-----	-----
PI-OH	-----	11000	-----	-----	1.04 (I_{PI})	-----	-----	-----	-----

5.3. Ταυτοποίηση Πολυμερών Μέσω Φασματοσκοπίας Υπερύθρου (IR)

Λόγω της αναμενόμενα πολύ μικρής κορυφής της τελικής υδρόξυλο ομάδας στα φάσματα NMR πρωτονίου των υδρόξυλο τερματισμένων δειγμάτων στα συγκεκριμένα πολυμερή έγινε ταυτοποίηση και με φασματοσκοπία υπερύθρου (IR). Παράλληλα φασματοσκοπία υπερύθρου πραγματοποιήθηκε και στο χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου (CMG) με σκοπό την ταυτοποίηση της τροποποίησης των εποξειδικών ομάδων σε καρβόξυλο ομάδες. Οι εργαστηριακές διατάξεις είναι της εταιρίας Perkin-Elmer τύπος Spectrum GX και της εταιρίας Shimadzu τύπος GX 4000.

Στην Εικόνα 5.22 απεικονίζονται τα αποτελέσματα για το χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου. Το γραφικό πλέγμα δεν παρουσιάζει απορρόφηση στο υπέρυθρο οπότε για αυτό δεν αναμένονται κορυφές απορρόφησης. Αυτό που είναι αξιοσημείωτο να αναφερθεί κυρίως είναι η απουσία κορυφής απορρόφησης στα 1225 cm^{-1} όπου παρατηρούνται οι εποξειδικές ομάδες και μεγάλη απορρόφηση στα 1630 cm^{-1} που αντιστοιχεί στις καρβόξυλο ομάδες.

Χημικά Τροποποιημένο Οξείδιο του Γραφενίου (CMG)

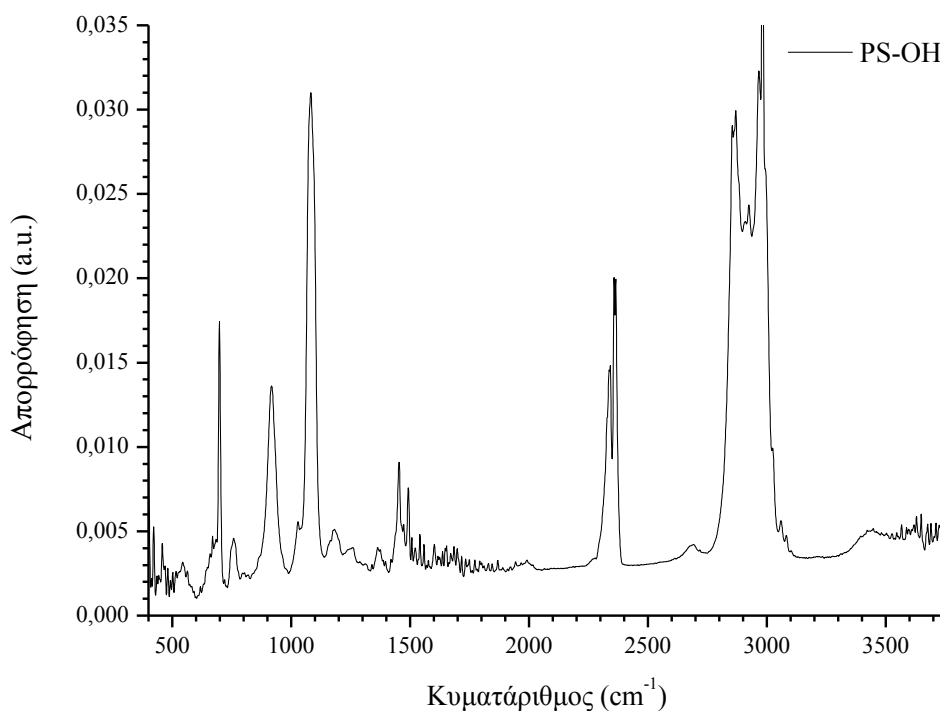


Εικόνα 5.22. Φάσματα IR χημικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου (CMG).

Δείγμα PS-OH

Στην Εικόνα 5.23 δίνονται τα αποτελέσματα για το δείγμα PS-OH. Στο φάσμα παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης:

- $\sim 650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου για τους δεσμούς C-H
- $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις κάμψης εντός επιπέδου για τους δεσμούς C-H
- $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις των δεσμών C-C των αρωματικών δακτυλίων
- $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων.
- $\sim 3400\text{ -}3500\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις των δεσμών OH



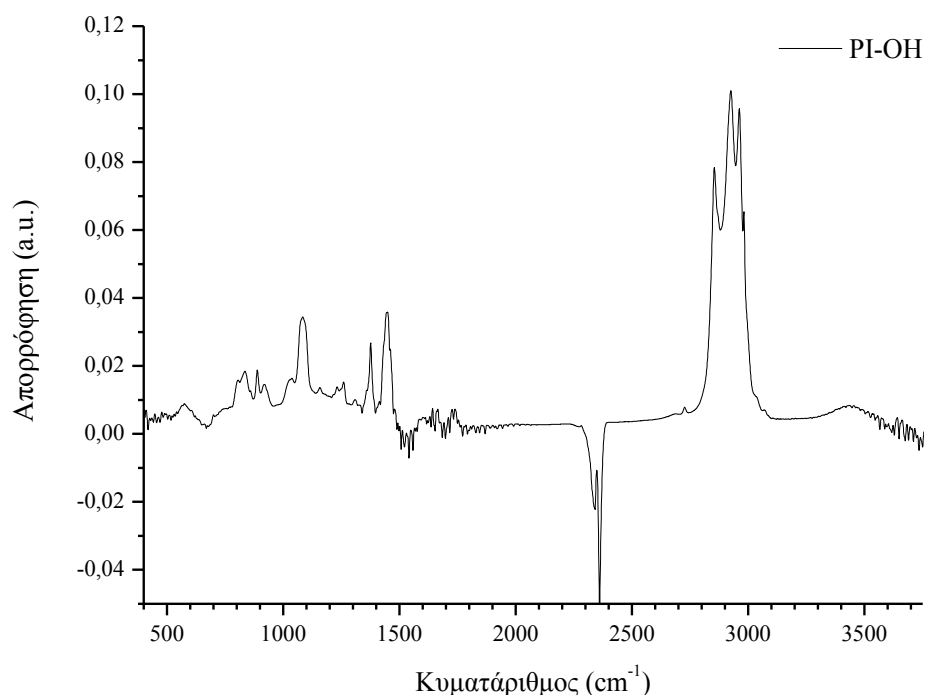
Εικόνα 5.23. Φάσμα IR δείγματος PS-OH.

Δείγμα PI-OH

Στην Εικόνα 5.24 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το δείγμα PI-OH. Στο φάσμα παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης:

- $650\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου για τους δεσμούς C-H
- 1380 cm^{-1} εμφανίζονται δονήσεις του δεσμού CH₃

- $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις ψαλιδισμού των δεσμών C-H
- $2700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H
- $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις έκτασης των δεσμών =C-H
- $\sim 3400\text{ -}3500\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις των δεσμών OH



Εικόνα 5.24. Φάσματα IR του δείγματος PI-OH.

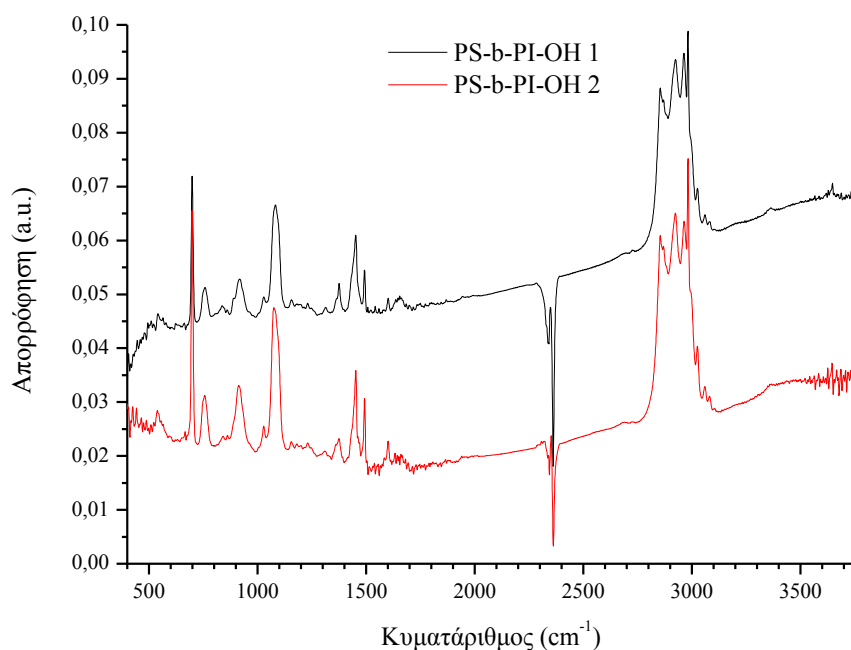
Δείγματα PS-b-PI-OH

Στην Εικόνα 5.25 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα PS-b-PI-OH. Στα φάσματα παρατηρούνται χαρακτηριστικές κορυφές απορρόφησης για το πολυστυρένιο και για το πολύ(ισοπρένιο) στις ακόλουθες περιοχές κυματαριθμών:

- $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις κάμψης εκτός επιπέδου για τους δεσμούς C-H
- 1380 cm^{-1} εμφανίζονται δονήσεις του δεσμού CH_3
- $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις ψαλιδισμού των δεσμών C-H
- $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις των δεσμών C-C των αρωματικών δακτυλίων
- $2700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H

- $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις έκτασης των δεσμών C-H των αρωματικών δακτυλίων.
- $\sim 3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ εμφανίζονται δονήσεις του δεσμού O-H

Στο δείγμα PS-b-PI-OH 1 αν και μικρή παρατηρείται η κορυφή για την απορρόφηση των υδρόξυλο δεσμών, ενώ στο PS-b-PI-OH 2 παρά τις επανειλημμένες προσπάθειες λήψης του φάσματος υπήρχε πολύ θόρυβος στην ανωτέρω περιοχή με αποτέλεσμα να μην είναι διακριτή η κορυφή.



Εικόνα 5.25. Φάσμα IR δειγμάτων PS-b-PI-OH.

Από τα παραπάνω προκύπτει πως η τροποποίηση του οξειδίου του γραφενίου ήταν επιτυχής με της εποξειδικές ομάδες να μετατρέπονται σε υψηλό ποσοστό σε καρβοξυλικές. Παράλληλα πιστοποιείται και η επιτυχής σύνθεση των πολυμερών ενεργοποιημένων με υδρόξυλο άκρα αφού σε όλα παρατηρείται απορρόφηση δόνησης του δεσμού OH κατά προσέγγιση στα 3500 cm^{-1} .

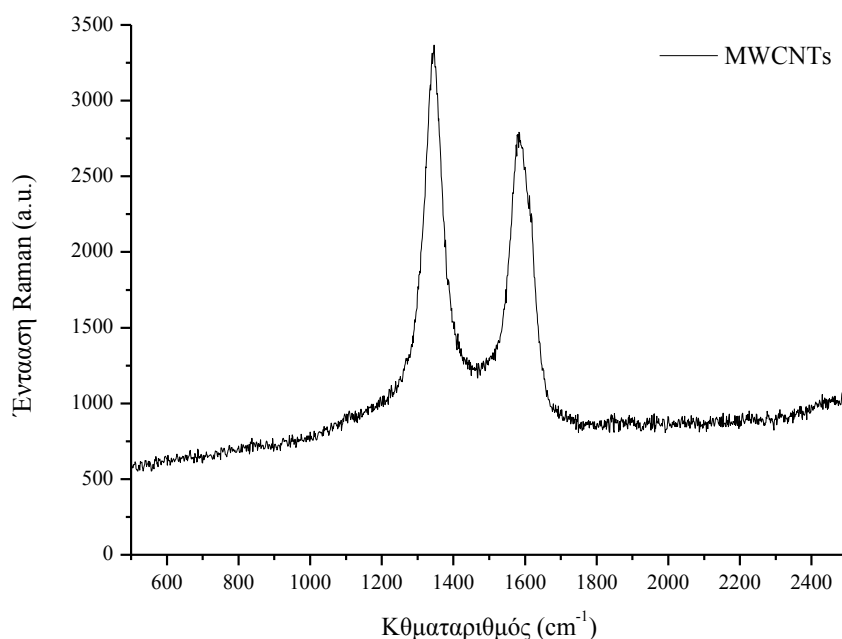
5.3. Ταυτοποίηση Μέσω Φασματοσκοπίας Raman

Με την φασματοσκοπία RAMAN γίνεται ταυτοποίηση των νανοδομών άνθρακα καθώς και των πολυμερών, πρόδρομων και σύνθετων. Η εργαστηριακή διάταξη είναι της εταιρίας Micro-Raman Spectroscopy (Visible Raman Microspectroscopy) τύπος Renishaw

1000 με φακό X50, ένταση 30mW (εκτός ελαχίστων δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκε ένταση 6,5 και 7,5mW λόγω έντονου φθορισμού και για το χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου η ένταση ήταν 30mW και η λήψη φάσματος εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία).

Νανοσωλήνες Άνθρακα

Από το φάσμα Raman (Εικόνα 5.26) για τους νανοσωλήνες άνθρακα υπολογίστηκε ο λόγος των εντάσεων της D μπάντας (1350 cm^{-1}) προς την G μπάντα (1580 cm^{-1}). Ο λόγος αυτός είναι χαρακτηριστικός της δομικής ακεραιότητας των νανοσωλήνων άνθρακα. Όσο μεγαλύτερος ο λόγος $I_{D/G}$ τόσο περισσότερες και οι δομικές ατέλειες στο γραφητικό τους πλέγμα¹⁷³. Παράλληλα να σημειωθεί πως οι συγκεκριμένοι νανοσωλήνες είναι βιομηχανικής κλίμακας παραγωγής. Προέκυψε πως οι MWCNTs που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής διατριβής εμφανίζουν λόγο $I_{D/G}^{\text{CNTs Arkema}} \approx 1,22$.

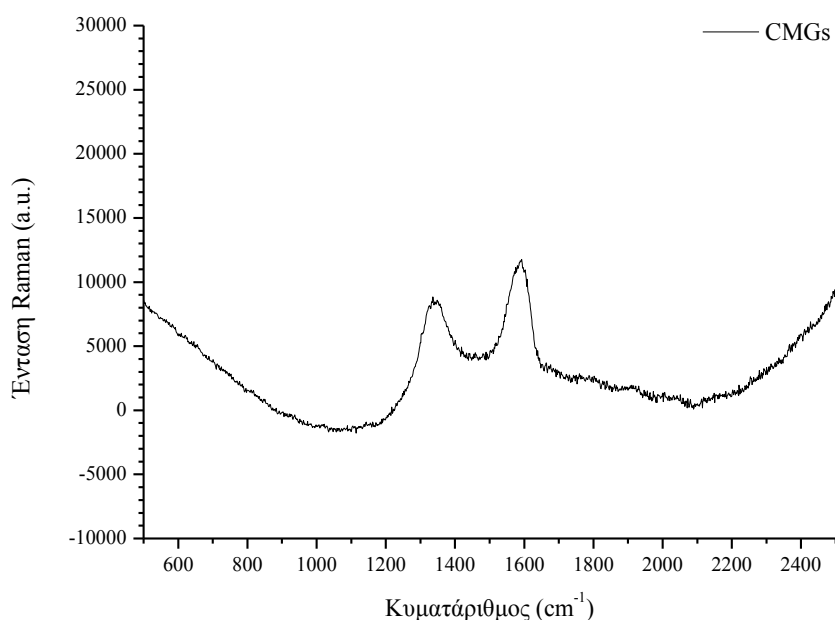


Εικόνα 5.26. Φάσμα Raman των νανοσωλήνων άνθρακα.

¹⁷³Zdrojek, M.; Gebicki, W.; Jastrzebski, C.; Melin, T.; Huczko, A.; *Sol. St. Phenom.*, **2004**, 99, 265

Χημικά Τροποποιημένο Οξείδιο του Γραφενίου

Από το φάσμα Raman (Εικόνα 5.27) για τα χημικά τροποποιημένα οξείδια του γραφενίου υπολογίστηκε ο λόγος των εντάσεων στα 1340 cm^{-1} (D μπάντα) προς εκείνη στα 1580 cm^{-1} (G μπάντα). Ο λόγος αυτός είναι χαρακτηριστικός της δομικής ακεραιότητας των φύλλων των γραφενίων. Όσο μεγαλύτερος ο λόγος $I_{D/G}$ τόσο περισσότερες και οι δομικές ατέλειες στο γραφητικό τους πλέγμα^{174,175}. Στην περίπτωση των CMGs που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής προέκυψε λόγος $I_{D/G}^{CMGs} \approx 0,75$.



Εικόνα 5.27. Φάσμα Raman των χημικά τροποποιημένων γραφενίων.

Ομοπολυμερή Πολυστυρενίου (PS)

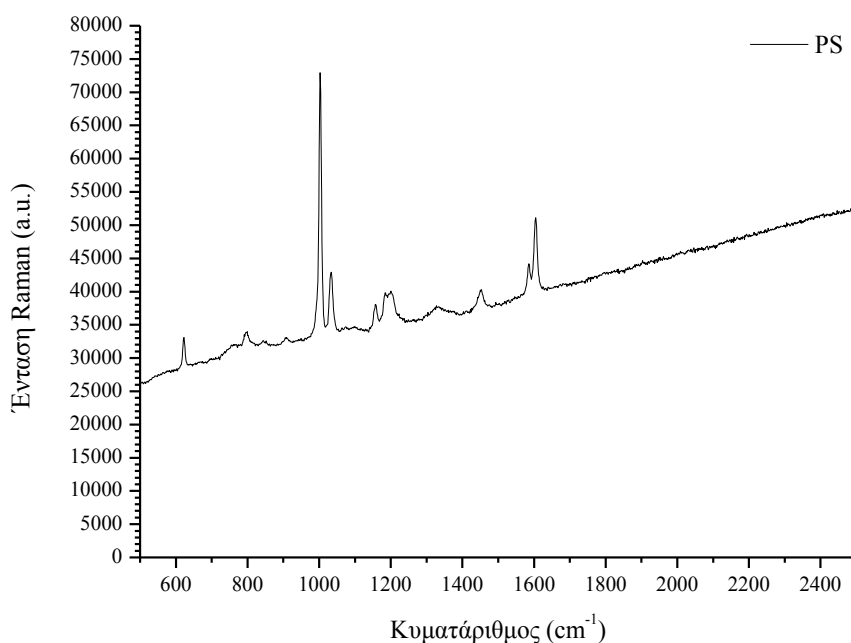
Στην Εικόνα 5.28 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για ένα από τα ομοπολυμερή PS που συντέθηκαν και ακολουθεί η ανάλυση των χαρακτηριστικότερων εντάσεων που εμφάνισε του:

- στα $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ από τις συμμετρικές δονήσεις σείσεως των δεσμών CH_2 και CH

¹⁷⁴ Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Nano Lett., **2008**, 8, 36

¹⁷⁵ Rodriguez-Gonzalez, Cl.; Kharissova, Ox. V.; Martinez-Hernandez, A. L.; et al.; **2013**, 8, 127

- στα 1050 cm^{-1} από τις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H του βενζολικού δακτυλίου
- στα 1350 cm^{-1} από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου
- στα 1400 και 1500 cm^{-1} από τις δονήσεις των δεσμών C-H
- στα $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου



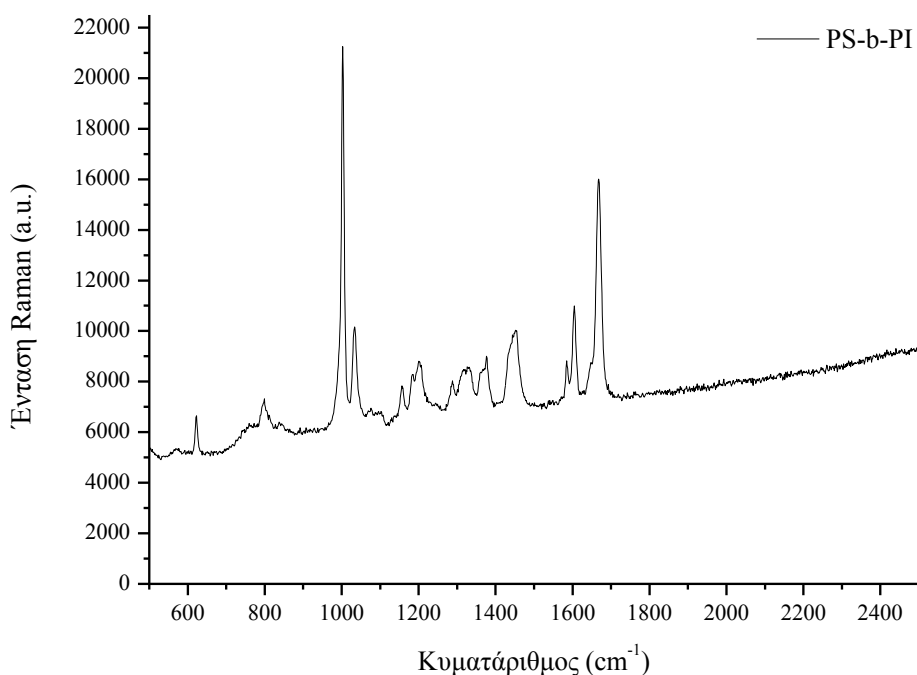
Εικόνα 5.28. Φάσμα Raman δείγματος πολυστυρενίου.

Διυσταδικά συμπολυμερή πολυστυρενίου-πολύ(ισοπρενίου) (PS-b-PI)

Στην Εικόνα 5.29 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για ένα από τα δείγματα PS-b-PI που συντέθηκαν και ακολουθεί η ανάλυση των χαρακτηριστικότερων εντάσεων που εμφάνισε:

- στα $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ από δονήσεις σείσεως των δεσμών CH_2 και CH των συστάδων του πολυστυρενίου και του πολύ(ισοπρενίου)
- στα 1050 cm^{-1} από δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H του βενζολικού δακτυλίου της συστάδας του πολυστυρενίου
- στα 1300 cm^{-1} από τις δονήσεις $=\text{C-H}$ της συστάδας του πολύ(ισοπρενίου)
- στα 1350 cm^{-1} από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου

- στα $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ από τις δονήσεις των δεσμών C-H των συστάδων του πολυστυρενίου και του πολύ(ισοπρενίου)
- στα $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου



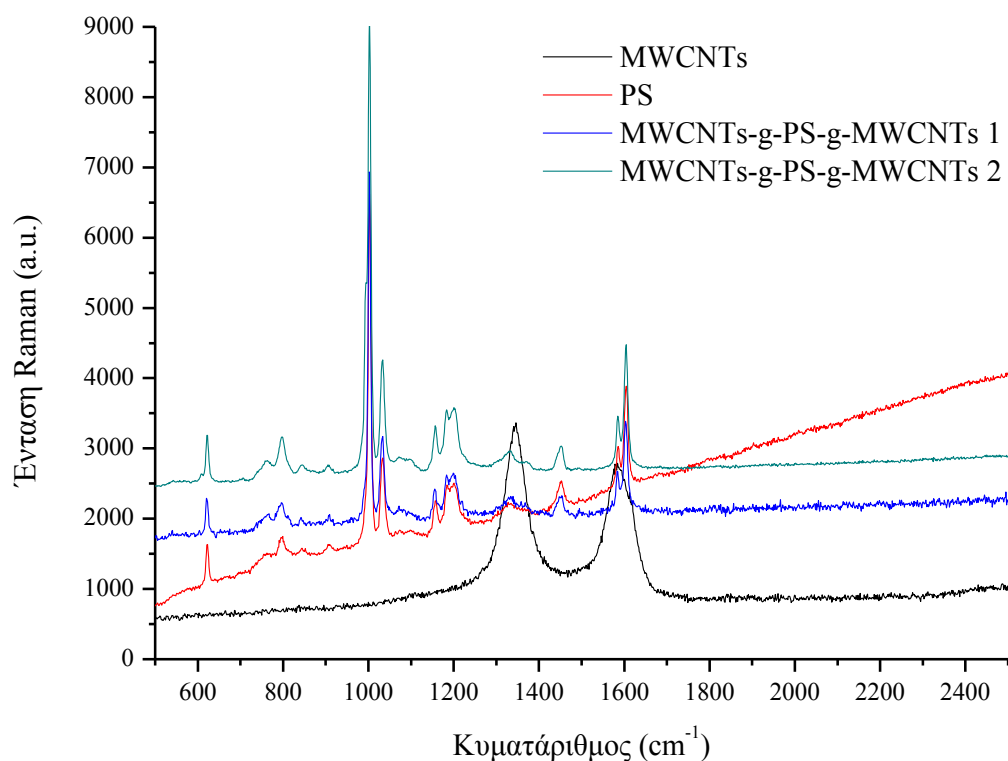
Εικόνα 5.29. Φάσμα Raman των PS-b-PI.

Σύνθετα Δείγματα του Τύπου MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs

Στην Εικόνα 5.30 παρουσιάζονται τα φάσματα Raman για τα σύνθετα MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs σε παράθεση με το αντίστοιχο φάσμα των νανοσωλήνων άνθρακα και ενός εκ των πολυστυρενίων που συντέθηκαν και ακολουθεί η ανάλυση των χαρακτηριστικότερων εντάσεων που εμφάνισαν τα σύνθετα:

- στα $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ από τις συμμετρικές δονήσεις σείσεως των δεσμών CH_2 και CH των συστάδων του πολυστυρενίου.
- στα 1050 cm^{-1} από τις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H του βενζολικού δακτυλίου
- στα 1350 cm^{-1} από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου / παράλληλα στον ίδιο κυματάριθο εμφανίζεται η D μπάντα από το γραφιτικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα

- στα 1400-1500 cm^{-1} από τις δονήσεις των δεσμών C-H
- στα 1550-1600 cm^{-1} από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου/ παράλληλα στον ίδιο κυματάρημο εμφανίζεται η G κορυφή από το γραφитικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα



Εικόνα 5.30. Φάσματα Raman δειγμάτων MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs σε παράθεση με του πολυμερούς και των νανοσωλήνων άνθρακα.

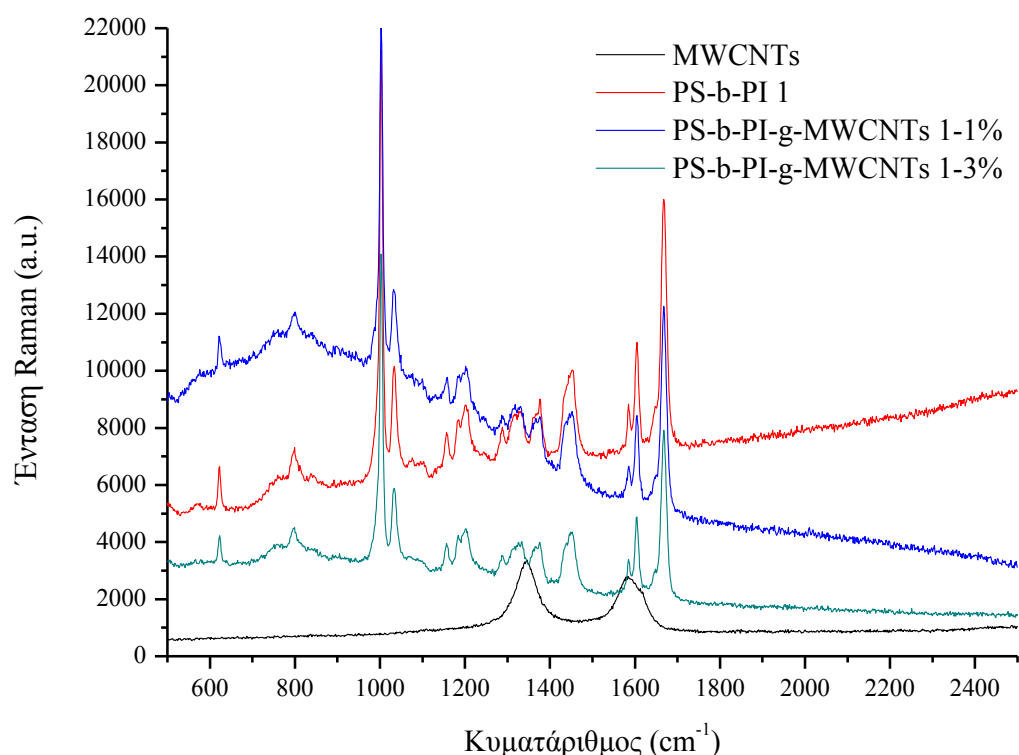
Σύνθετα του Τύπου PS-b-PI-g-MWCNTs

Στις Εικόνες 5.21-5.34 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τα σύνθετα PS-b-PI-g-MWCNTs σε παράθεση με το φάσμα των νανοσωλήνων άνθρακα και του αντίστοιχου συμπολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα και ακολουθεί η ανάλυση των χαρακτηριστικότερων εντάσεων για τα σύνθετα:

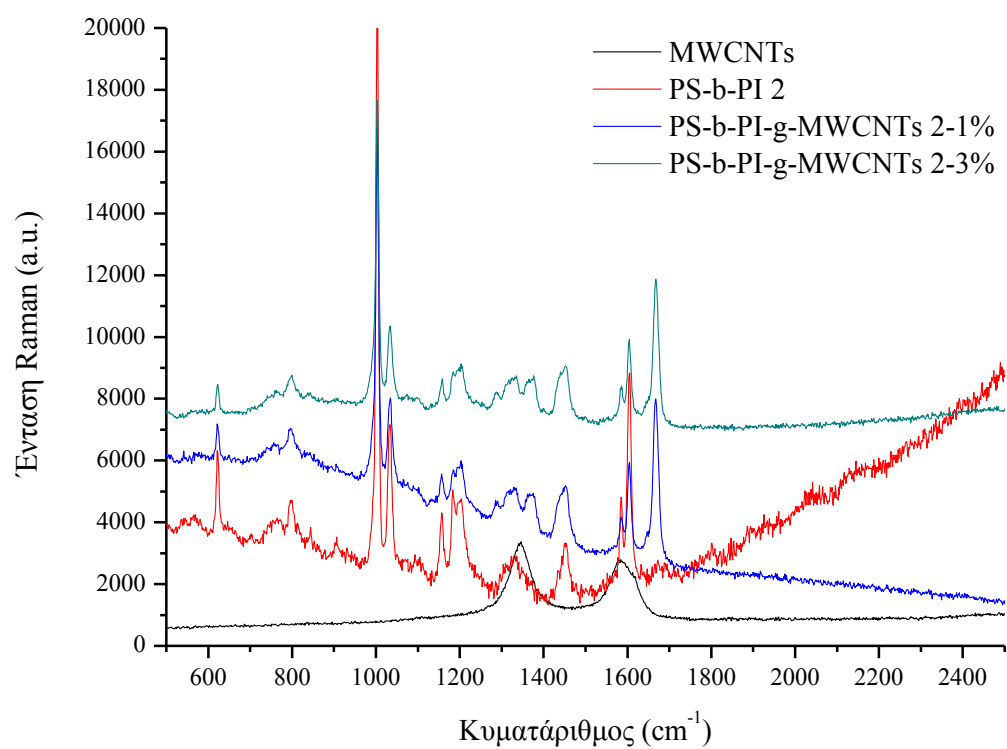
- στα $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ από δονήσεις σείσεως των δεσμών CH_2 και CH των συστάδων του πολυστυρενίου και του πολυ(ισοπρενίου)
- στα 1050 cm^{-1} από δονήσεις κάψεις των δεσμών C-H του βενζολικού δακτυλίου της συστάδας του πολυστυρενίου

- στα 1300 cm^{-1} από τις δονήσεις $=\text{C}-\text{H}$ της συστάδας του πολύ(ισοπρενίου)
- στα 1350 cm^{-1} από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου / παράλληλα στον ίδιο κυματάριθμο εμφανίζεται η δόνηση D-band από το γραφитικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα
- στα $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ από τις δονήσεις των δεσμών $\text{C}-\text{H}$ των συστάδων του πολυστυρενίου και του πολυ(ισοπρενίου)
- στα $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου / παράλληλα στον ίδιο κυματάριθμο εμφανίζεται η δόνηση G-band από το γραφитικό πλέγμα των νανοσωλήνων άνθρακα

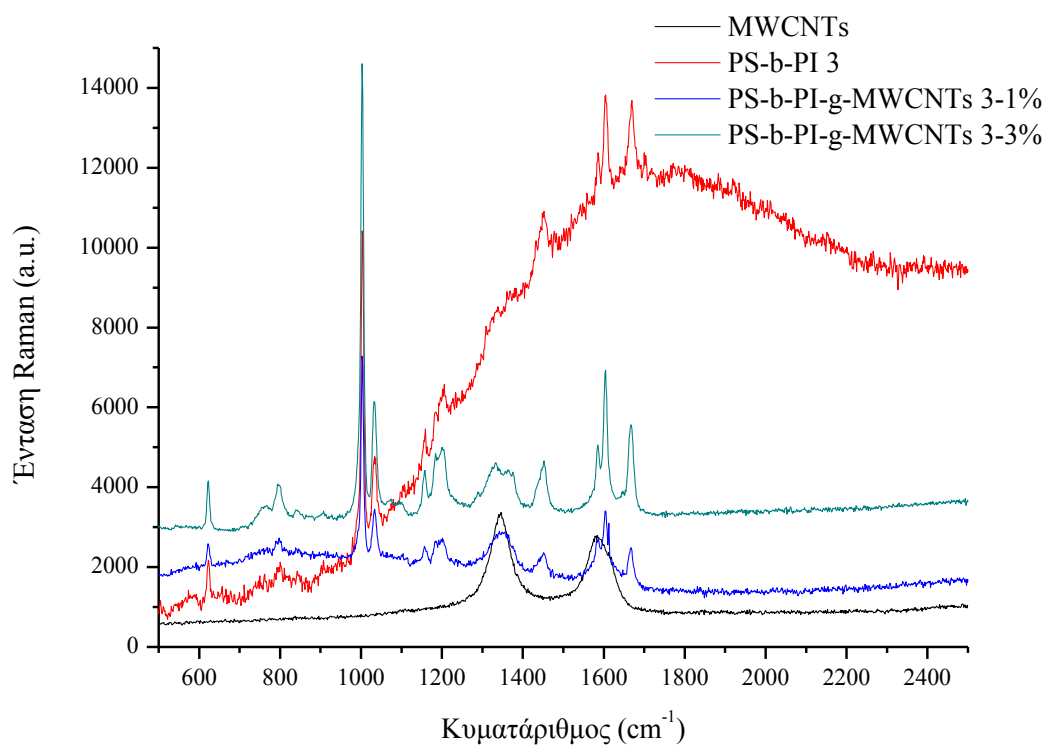
Είναι κατανοητό λοιπόν πως δεν είναι εφικτός ο προσδιορισμός της επιτυχούς σύνθεσης του τελικού προϊόντος λόγω συνύπαρξης δονήσεων τόσο από το γραφитικό πλέγμα των MWCNTs όσο και από τις δονήσεις των δεσμών $\text{C}-\text{C}$ του βενζολικού δακτυλίου του PS.



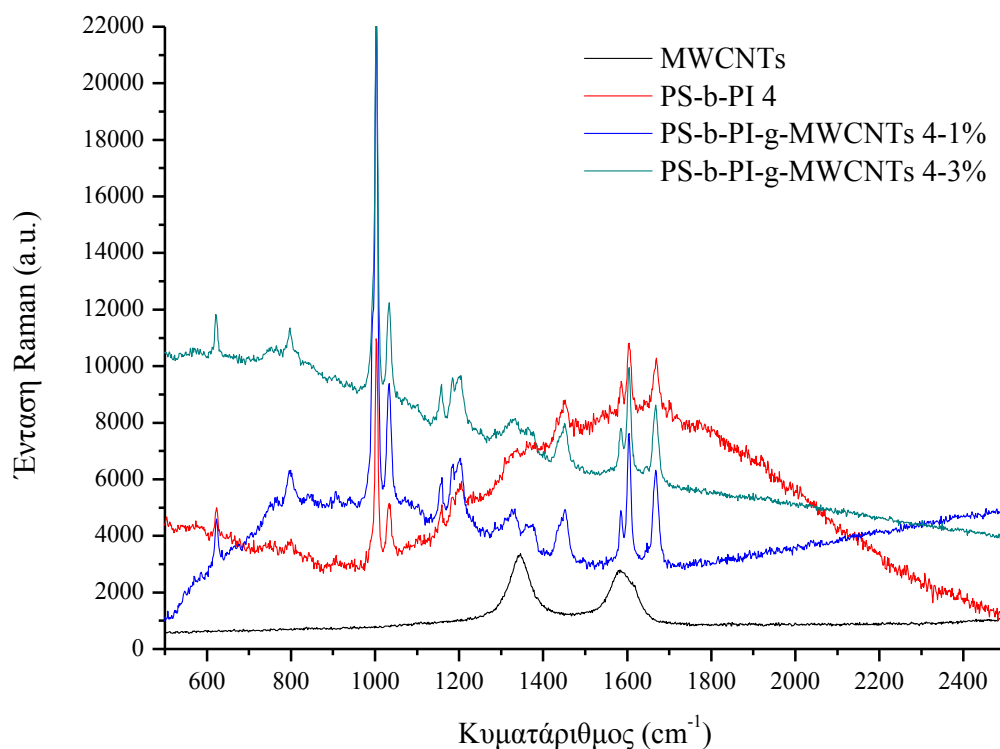
Εικόνα 5.31. Φάσματα Raman δειγμάτων PS-b-PI-g-MWCNTs σειρά 1 σε παράθεση με τα αντίστοιχα φάσματα του συμπολυμερούς και των νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 5.32. Φάσματα Raman δειγμάτων PS-b-PI-g-MWCNTs σειρά 2 σε παράθεση με τα αντίστοιχα φάσματα του συμπολυμερούς και των νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 5.33. Φάσματα Raman δειγμάτων PS-b-PI-g-MWCNTs σειρά 3 σε παράθεση με τα αντίστοιχα φάσματα του συμπολυμερούς και των νανοσωλήνων άνθρακα.



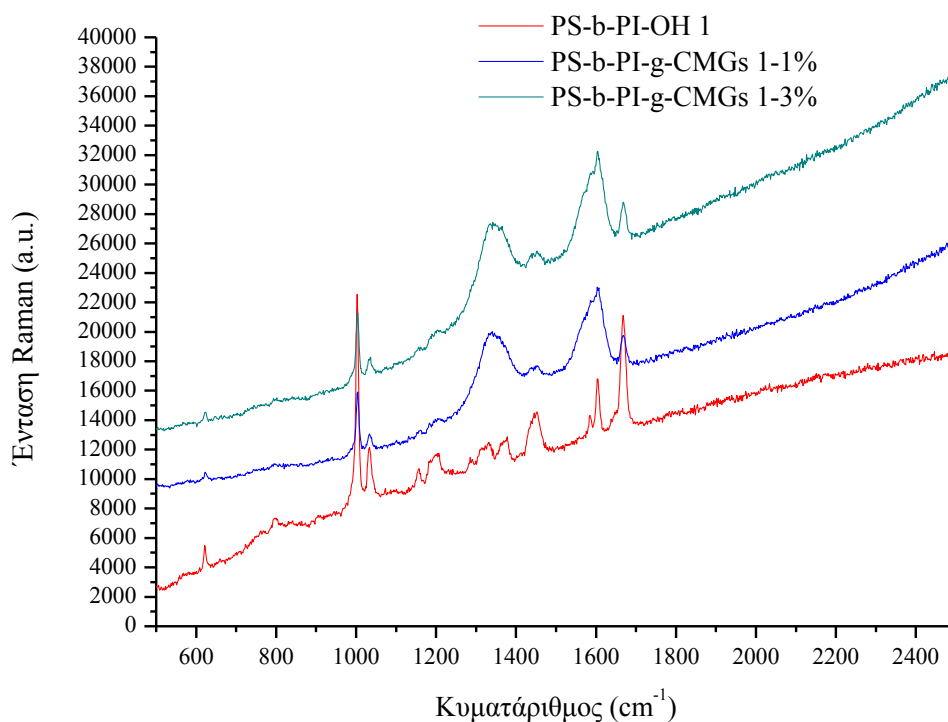
Εικόνα 5.34. Φάσματα Raman δειγμάτων PS-b-PI-g-MWCNTs σειρά 4 σε παράθεση με τα αντίστοιχα φάσματα του συμπολυμερούς και των νανοσωλήνων άνθρακα.

Σύνθετα του Τύπου PS-b-PI-g-CMGs

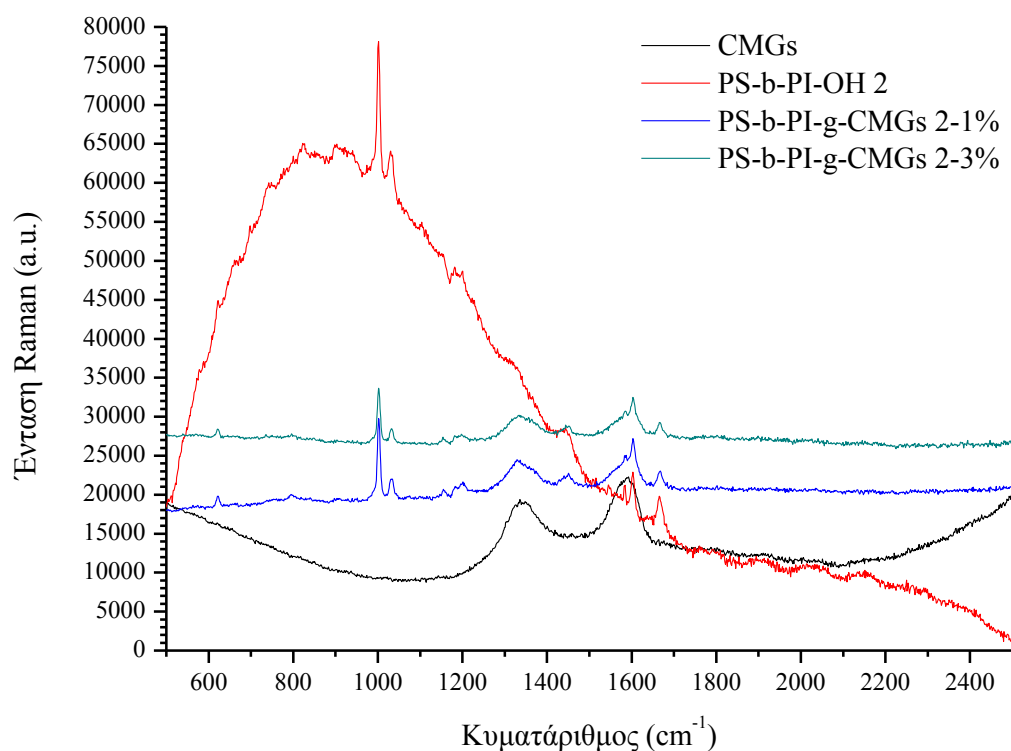
Στις Εικόνες 5.35-5.36 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τα σύνθετα PS-b-PI-g-CMGs σε παράθεση με το φάσμα των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου και του αντίστοιχου συμπολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα που συντέθηκαν και ακολουθεί η ανάλυση των χαρακτηριστικότερων εντάσεων για τα τελικά σύνθετα:

- στα $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ από δονήσεις σείσεως των δεσμών CH_2 και CH των συστάδων του πολυστυρενίου και του πολύ(ισοπρενίου)
- στα 1050 cm^{-1} από δονήσεις κάψης των δεσμών C-H του βενζολικού δακτυλίου της συστάδας του πολυστυρενίου
- στα 1300 cm^{-1} από τις δονήσεις $=\text{C-H}$ της συστάδας του πολύ(ισοπρενίου)
- στα 1350 cm^{-1} από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου / παράλληλα στον ίδιο κυματάριθμο εμφανίζεται η D μπάντα από το γραφιτικό πλέγμα των γραφενίων

- στα $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ από τις δονήσεις των δεσμών C-H των συστάδων του πολυστυρενίου και του πολύ(ισοπρενίου)
- στα $1550\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου / παράλληλα στον ίδιο κυματάρημο εμφανίζεται η G μπάντα από το γραφιτικό πλέγμα των γραφενίων



Εικόνα 5.35. Φάσματα Raman δειγμάτων PS-b-PI-g-CMGs σειρά 1 σε παράθεση με του πολυμερούς και των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου.

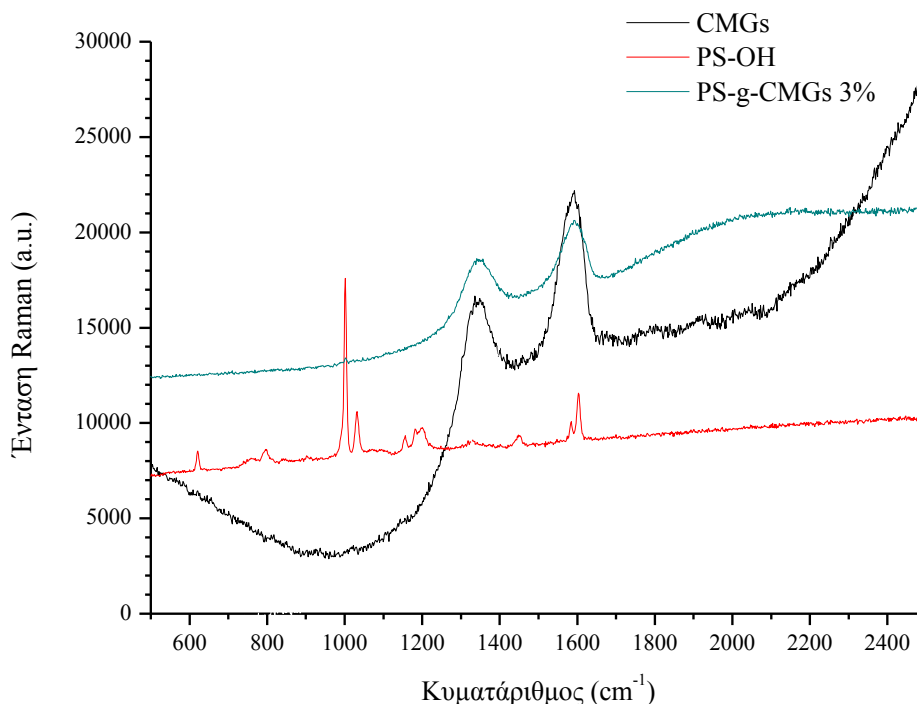


Εικόνα 5.36. Φάσματα Raman δειγμάτων PS-b-PI-g-CMGs σειρά 2σε παράθεση με του πολυμερούς και των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου.

Σύνθετα του Τύπου PS-g-CMGs

Στην Εικόνα 5.37 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα τα σύνθετα PS-g-CMGs σε παράθεση με το φάσμα των χημικά τροποποιημένων γραφενίων και του αντίστοιχου δραστικού ομοπολυμερούς (PS-OH) που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα και ακολουθεί η ανάλυση των χαρακτηριστικότερων εντάσεων για τα τελικά σύνθετα:

- στα $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ από τις συμμετρικές δονήσεις σείσεως των δεσμών CH_2 και CH
- στα 1050 cm^{-1} από τις δονήσεις κάμψης των δεσμών C-H του βενζολικού δακτυλίου
- στα 1350 cm^{-1} από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου / παράλληλα στον ίδιο κυματάρημο εμφανίζεται η D μάντα από το γραφιτικό πλέγμα των γραφενίων
- στα 1400 και 1500 cm^{-1} από τις δονήσεις των δεσμών C-H
- στα $1550\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ από τις δονήσεις των ανθρακικών δεσμών του βενζολικού δακτυλίου / παράλληλα στον ίδιο κυματάρημο εμφανίζεται η G μάντα από το γραφιτικό πλέγμα των γραφενίων



Εικόνα 5.37. Φάσματα Raman δειγμάτων PS-g-CMGs σειρά 1 σε παράθεση με του πολυμερούς και των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου.

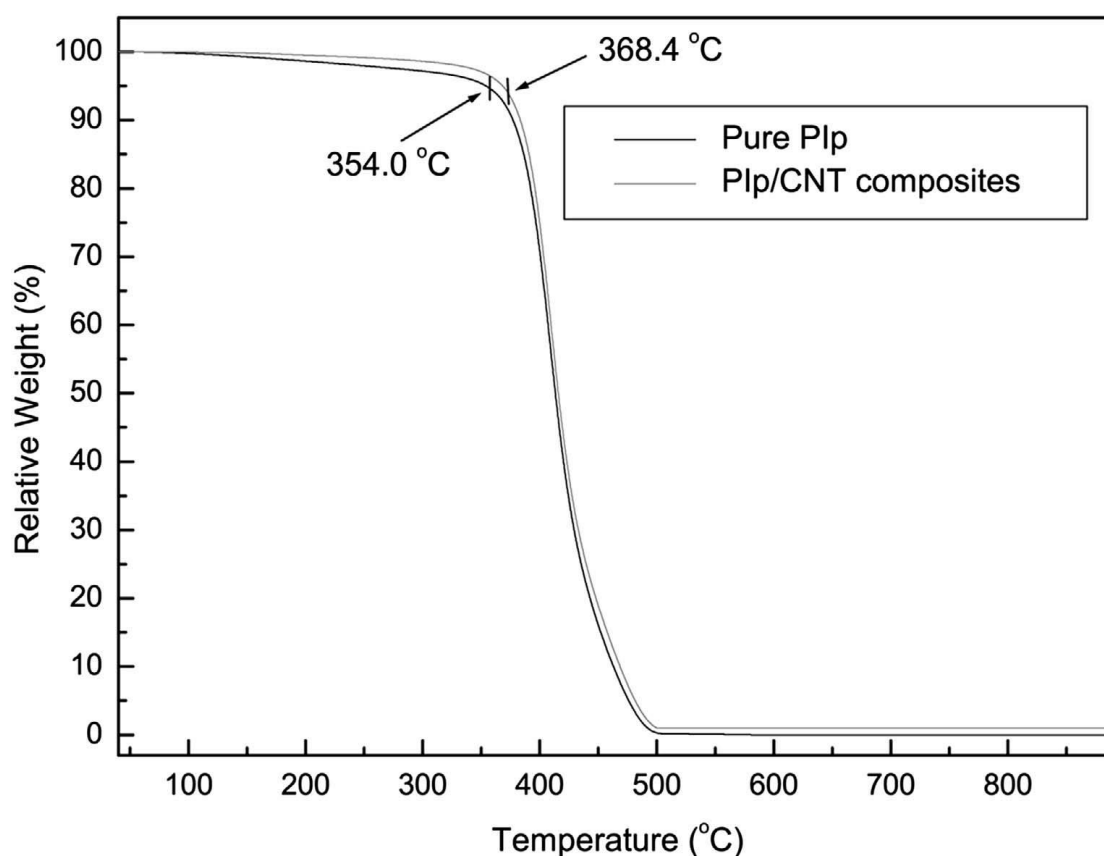
Από την Εικόνα 5.37 απουσιάζει το φάσμα Raman για το σύνθετο PS-g-CMGs 1% για το οποίο λόγο έντονου φθορισμού η λήψη φάσματος ήταν αδύνατη.

Για τα δείγματα με μήτρα πολυ(ισοπρενίου) δεν ήταν δυνατόν να ληφθούν φάσματα Raman λόγω της υφής τους, ρευστά. Για όλα τα σύνθετα εξαιτίας της έντονης σκέδασης Raman του βενζολικού δακτυλίου του πολυστυρενίου εύρος κυματαριθμών με τις D και G κορυφές των ανθρακικών νανοδομών δεν μπόρεσαν να υπολογιστούν οι λόγοι των εντάσεων I_D/I_G .

5.4. Θερμική Σταθμική Ανάλυση (TGA)

Ένας από τους στόχους της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της θερμικής σταθερότητας των σύνθετων σε σχέση με αυτή των πρόδρομων πολυμερών τους. Έχει παρατηρηθεί πως σε πολυμερή που εμβολιάζονται σε νανοσωλήνες άνθρακα παρατηρείται αύξηση της θερμικής τους σταθερότητας, με την θερμοκρασία αποσύνθεσης να ορίζεται στο

5% απώλειας μάζας του δείγματος¹⁷⁶ (Εικόνα 5.38). Το φαινόμενο αυτό έχει αποδοθεί στην ταχύτερη απαγωγή της θερμότητας από την μάζα του πολυμερούς λόγω της ύπαρξης των νανοσωλήνων άνθρακα με αποτέλεσμα αυτά να μπορούν να δεχτούν μεγαλύτερο θερμικό φορτίο¹⁷⁶. Η εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την διενέργεια των πειραμάτων θερμικής σταθερότητας είναι της εταιρίας Perkin-Elmer, τύπος Pyris-Diamond και οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε ατμόσφαιρα αέρα με ρυθμό 5 K/min, σε θερμοκρασιακό εύρος 40-700°C. Η ποσότητα που χρησιμοποιήθηκε για κάθε μέτρηση ήταν ~7mg σε καψίδια πλατίνας με χρήση αλούμινας για καλύτερη θερμική διάχυση.

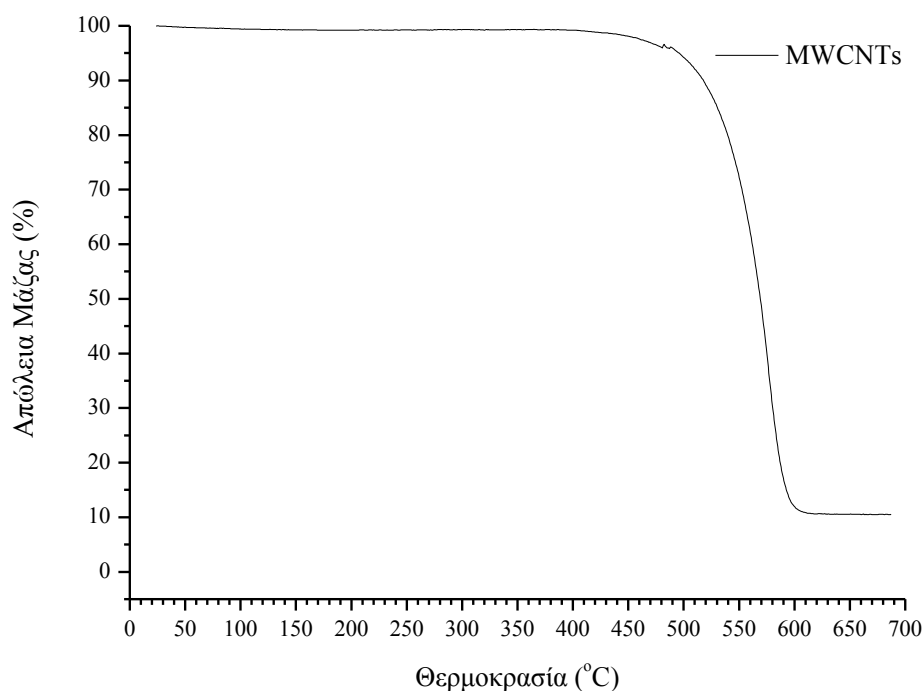


Εικόνα 5.38. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την επί της εκατό απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για δείγμα πολυ(ισοπρενίου) με MWCNTs¹⁷⁶.

MWCNTs

Στην Εικόνα 5.39 που παρουσιάζεται το θερμογράφημα των νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος όπου παρατηρείται έναρξη της απώλειας μάζας στους 500°C με ολοκληρωτική τους καύση στους 590°C.

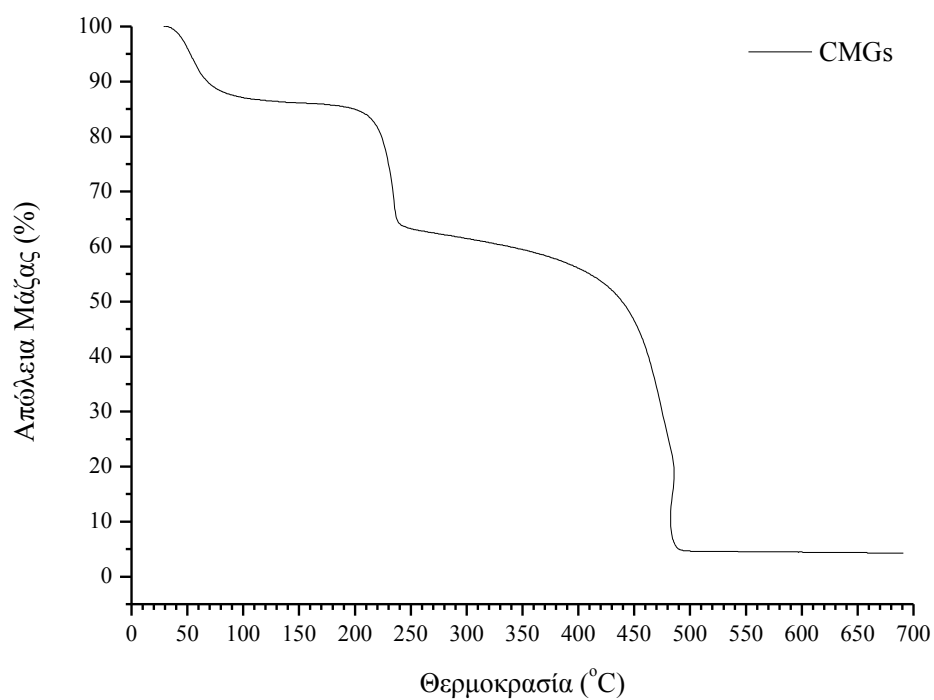
¹⁷⁶Cui, L.; Yu, J.; Yu, X.; Lv, Y.; Li, G.; Zhou, Sh.; *Polymer Journal*. **2012**, 1.



Εικόνα 5.39. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την επί της εκατό απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τους MWCNTs που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής.

CMGs

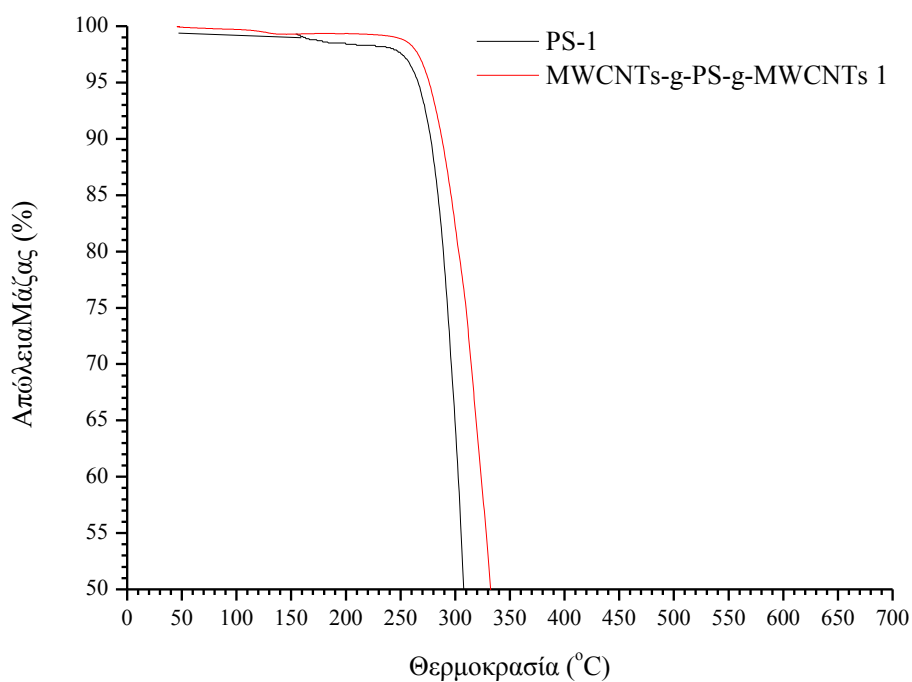
Στην Εικόνα 5.40 παρουσιάζεται το θερμογράφημα του χημικά τροποποιημένου οξειδίου του γραφενίου όπου παρατηρείται άμεση έναρξη απώλειας μάζας στους 75°C (15%), με ένα δεύτερο πλατό καύσης που ξεκινάει στους 200°C (25%) όπου και τα δύο ποσοστά αποδίδονται στις μικρές οργανικές ομάδες τροποποίησης της επιφάνειας του γραφιτικού πλέγματος και τέλος ακολουθεί η ολοκληρωτική καύση του γραφιτικού πλέγματος στους 485°C.



Εικόνα 5.40. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα χημικά τροποποιημένα οξείδια του γραφενίου.

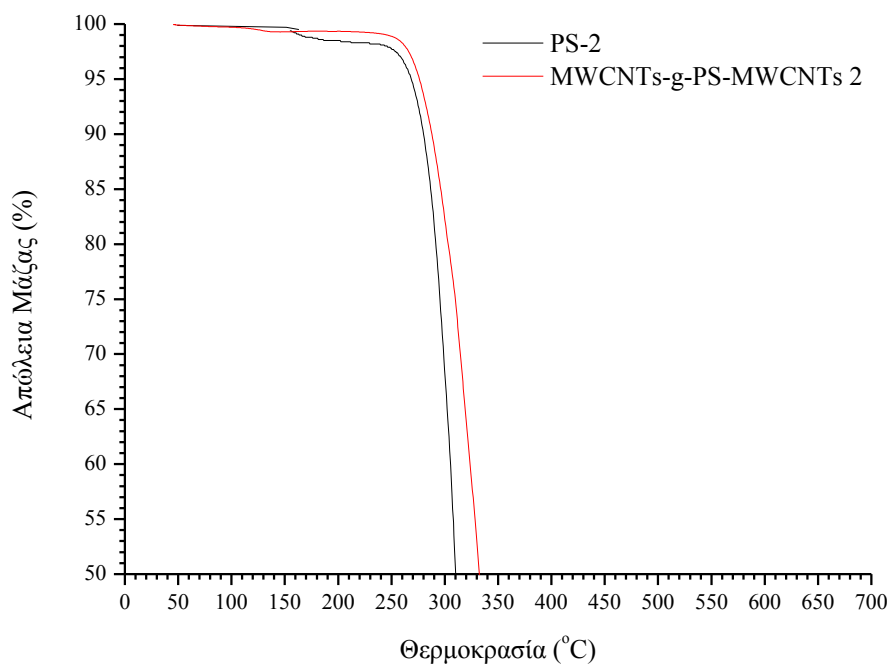
Σύνθετα Δείγματα του Τύπου MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs

Η πρώτη κατηγορία σύνθετων για τα οποία μελετήθηκε η θερμική τους σταθερότητα ήταν τα δείγματα με πολυμερική μήτρα διδραστικού πολυστυρενίου, τα αποτελέσματα των οποίων παρατίθενται στα θερμογραφήματα των Εικόνων 5.41-5.42.



Εικόνα 5.41. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για το σύνθετο MWCNTs-g-PS-MWCNTs 1.

Από το θερμογράφημα του σύνθετου (Εικόνα 5.41) σε σχέση με το καθαρό πολυμερές προκύπτει ότι η θερμική αποσύνθεση του πολυμερούς πραγματοποιείται στους 266°C ενώ για το αντίστοιχο σύνθετο υλικό που προέκυψε από αυτή την πολυμερική μήτρα η αντίστοιχη θερμοκρασία προσδιορίζεται στους 277,5 °C γεγονός που υποδεικνύει πως η θερμική σταθερότητα του δείγματος αυξήθηκε κατά 11,5 °C.



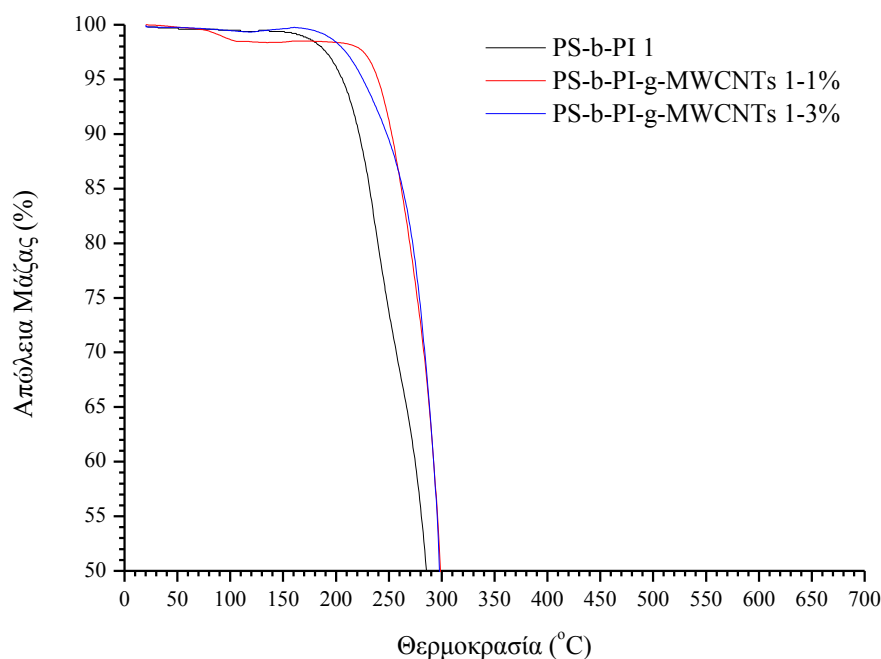
Εικόνα 5.42. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για το σύνθετο MWCNTs-g-PS-MWCNTs 2.

Στο αντίστοιχο δεύτερο δείγμα τύπου MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs (Εικόνα 5.42) παρατηρείται αντίστοιχη συμπεριφορά. Συγκεκριμένα προκύπτει έναρξη αποσύνθεσης του πολυμερούς στους 268°C και του σύνθετου στους 280°C προσδίδοντας επομένως θερμική σταθερότητα 12°C.

Συμπερασματικά στα δύο δείγματα που είναι σύνθετα με μίγμα από μήτρα μονοδραστικού και διδραστικού πολυμερούς, PS-g-MWCNTs και MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs, παρατηρήθηκε αύξηση της θερμικής σταθερότητας υψηλότερη των 10°C γεγονός που αποδίδεται στην καλύτερη απαγωγή της θερμότητας από την πολυμερική μήτρα μέσω των νανοσωλήνων άνθρακα.

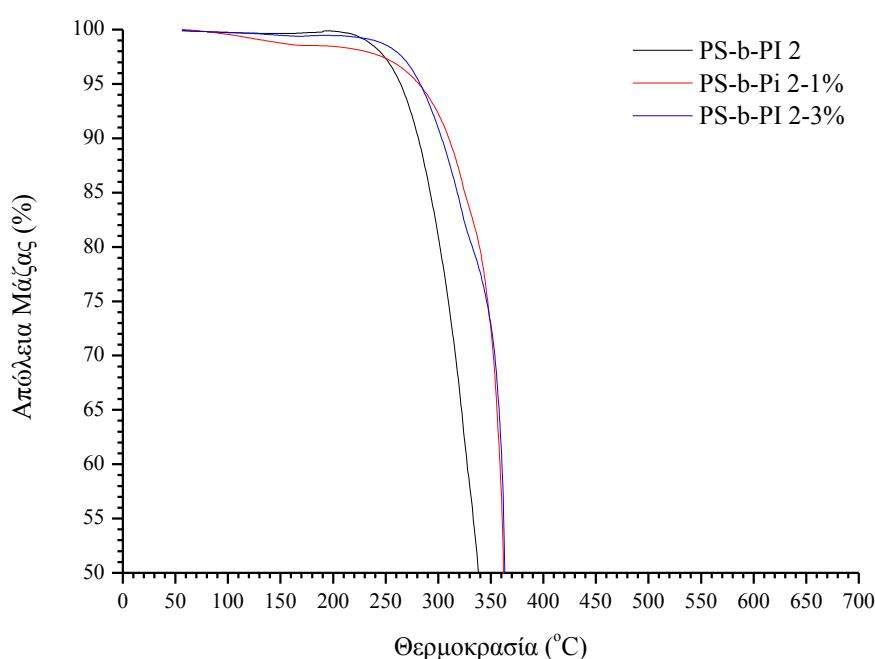
Σύνθετα του Τύπου PS-b-PI-g-MWCNTs

Από τα θερμογραφήματα της Εικόνας 5.43 όπου μελετάται η θερμική συμπεριφορά για σύνθετα που είχαν ως πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές PS-b-PI 1, με συνολικό $\overline{M}_n = 42000$ g/mol και αναλογία συσταδών 1:1, παρατηρείται αποσύνθεση για το συμπολυμερές στους 206 °C ενώ για το σύνθετο με 1% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα η ίδια θερμοκρασία βρέθηκε στους 240,8 °C και για το δείγμα με 3% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα στους 227 °C. Παρατηρείται επομένως αύξηση της τάξης των 34,8 °C για το σύνθετο με 1% κ.β. ενώ για το αντίστοιχο με 3% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα η αύξηση αυτή υπολογίστηκε σε 19 °C. Η μικρότερη αύξηση της θερμοκρασίας αποσύνθεσης για το σύνθετο με το υψηλότερο ποσοστό σε MWCNTs μπορεί να αποδοθεί σε μικρότερο ποσοστό εμβολιασμού των νανοσωλήνων με πολυμερές. Αυτό θα μπορούσε να είναι αποτέλεσμα της βιομηχανικής προέλευσης των νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίοι παρά την προσπάθεια καθαρισμού περιείχαν ποσότητα ακαθαρσιών που μπορούν να αντιδράσουν με τα ενεργά κέντρα του πολυμερούς με αποτέλεσμα να μην καταστεί επιτυχής ο εμβολιασμός στην επιφάνεια των νανοσωλήνων στο προσδοκώμενο ποσοστό. Η μεγαλύτερη ποσότητά τους στην δεύτερη περίπτωση είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού των απενεργοποιημένων ενεργών κέντρων. Να σημειωθεί πως και για τα δύο σύνθετα η μορφή του θερμογραφήματος μετά την θερμοκρασία αποσύνθεσης ήταν παρόμοια που υποδεικνύει πως και τα δύο υλικά αποικοδομούνται με τον ίδιο τρόπο.



Εικόνα 5.43. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα PS-b-PI 1 καθώς και της μήτρας.

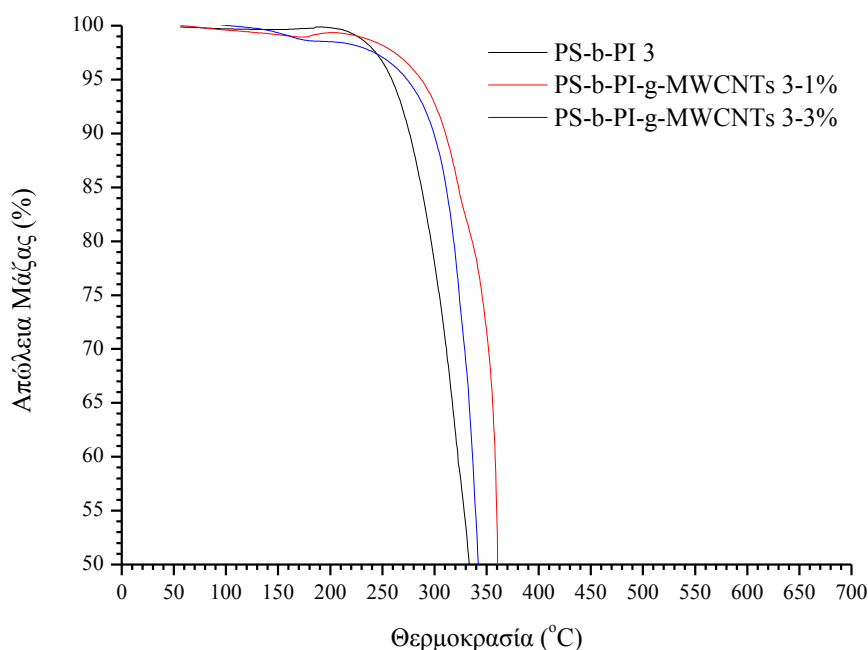
Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η αντίστοιχη μελέτη για τα σύνθετα που είχαν ως πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές PS-b-PI 2 (Εικόνα 5.44), με συνολικό $\overline{M}_n = 68000$ g/mol και αναλογία συσταδών 55%-45%, για το οποίο η θερμοκρασία αποσύνθεσης βρέθηκε στους 264,8 °C ενώ η αντίστοιχη για τα σύνθετα με την ίδια πολυμερική μήτρα υπολογίστηκε σε 283,5 °C για το σύνθετο με 1% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα η οποία ήταν ταυτόσημη και για το σύνθετο με 3% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα. Παράλληλα η μορφή του θερμογραφήματος εμφανίζεται παρόμοια και στις δύο περιπτώσεις που υποδεικνύει πως τα και τα δύο αποικοδομούνται θερμικά με τον ίδιο τρόπο.



Εικόνα 5.44. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα PS-b-PI 2 καθώς και της μήτρας.

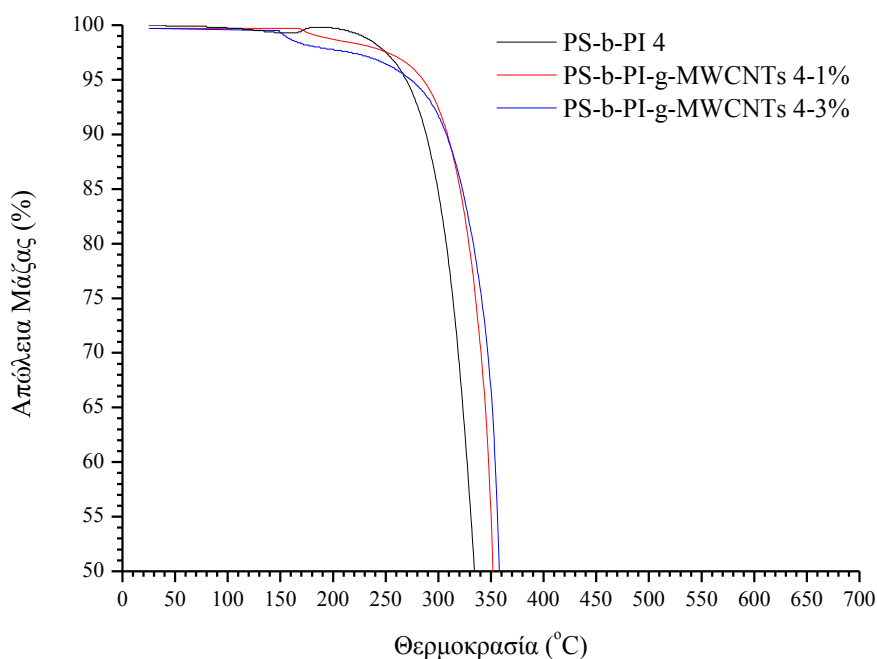
Ακολούθησε η μελέτη του τρίτου δείγματος με πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές PS-b-PI 3, με συνολικό $\overline{M}_n = 40000$ g/mol και αναλογία συσταδών 75%-25%. Παρατηρήθηκε θερμοκρασία αποσύνθεσης για την πολυμερική μήτρα στους 260,8 °C ενώ για τα αντίστοιχα σύνθετα υλικά η ίδια θερμοκρασία υπολογίζεται σε 287,8 °C για το σύνθετο με 1% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα ενώ η ίδια θερμοκρασία με για το σύνθετο με 3% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα μετρήθηκε σε 274,5 °C (Εικόνα 5.45). Η αύξηση της θερμικής σταθερότητας στην πρώτη περίπτωση ήταν 27 °C ενώ στη δεύτερη ήταν 13,5 °C. Παράλληλα στην δεύτερη περίπτωση η εικόνα του θερμογραφήματος παρουσιάζεται διαφορετική με το πολυμερές με 1% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα να παρουσιάζει γενικά καλύτερη θερμική συμπεριφορά σε

σχέση με αυτό με 3% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα, γεγονός που αποδίδεται και πάλι στο ποσοστό του εμβολιασμού των πολυμερικών αλυσίδων στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα.



Εικόνα 5.45. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα PS-b-PI 3 καθώς και της μήτρας.

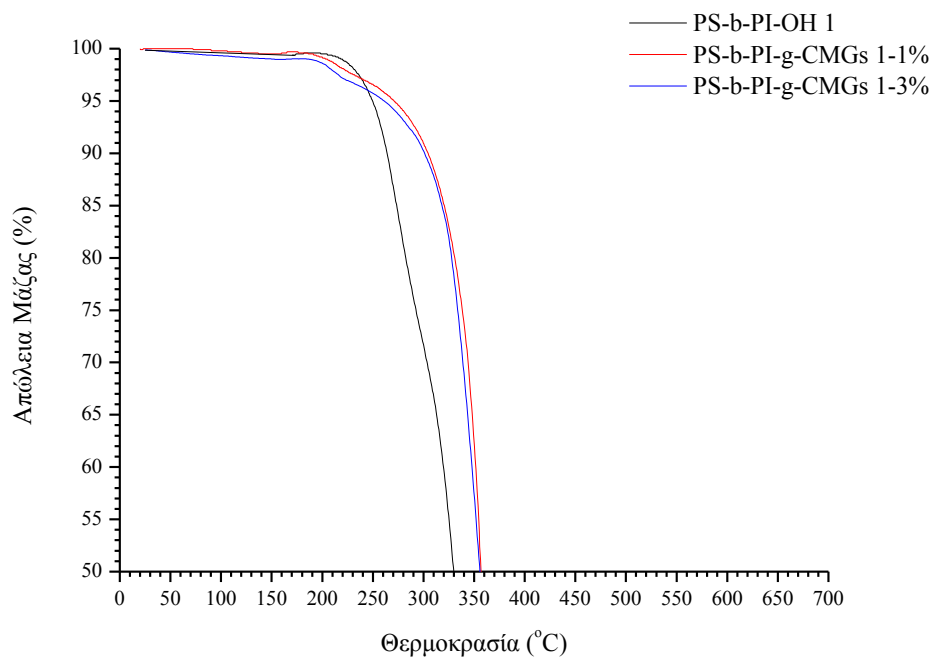
Κατά τη μελέτη του τελευταίου δείγματος με πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές PS-b-PI 4 (Εικόνα 5.46), με συνολικό $\overline{M}_n = 71000$ g/mol και αναλογία συστάδων 76%-24%, παρατηρήθηκε θερμοκρασία αποσύνθεσης για την πολυμερική μήτρα στους 268 °C ενώ για τα αντίστοιχα σύνθετα υλικά η ίδια θερμοκρασία υπολογίζεται σε 290 °C για το σύνθετο με 1% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα ενώ η ίδια θερμοκρασία με για το σύνθετο με 3% κ.β. νανοσωλήνες άνθρακα μετρήθηκε σε 275 °C. Παρατηρήθηκε δηλαδή μία αύξηση κατά 22 °C για το πρώτο και 7 °C για το δεύτερο (Εικόνα 5.45). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί και πάλι στο μικρότερο ποσοστό εμβολιασμού στην περίπτωση του σύνθετου με 3% κ.β. MWCNTs. Προκύπτει λοιπόν, πως στην περίπτωση των σύνθετων τύπου PS-b-PI-g-MWCNTs η καλύτερη θερμική συμπεριφορά προκύπτει όταν οι MWCNTs προστίθενται σε ποσοστό 1% κ.β. αφού σε αυτά τα σύνθετα σε όλες τις περιπτώσεις η στην θερμοκρασία αποσύνθεσης του σύνθετου σε σχέση με την απλή πολυμερική μήτρα ήταν από 18,7°C έως 34,8°C καθιστώντας τα σύνθετα αυτά αρκετά σταθερότερα σε θερμικές μεταβολές σε σχέση με το απλό συμπολυμερές.



Εικόνα 5.46. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα PS-b-PI 4 καθώς και της μήτρας.

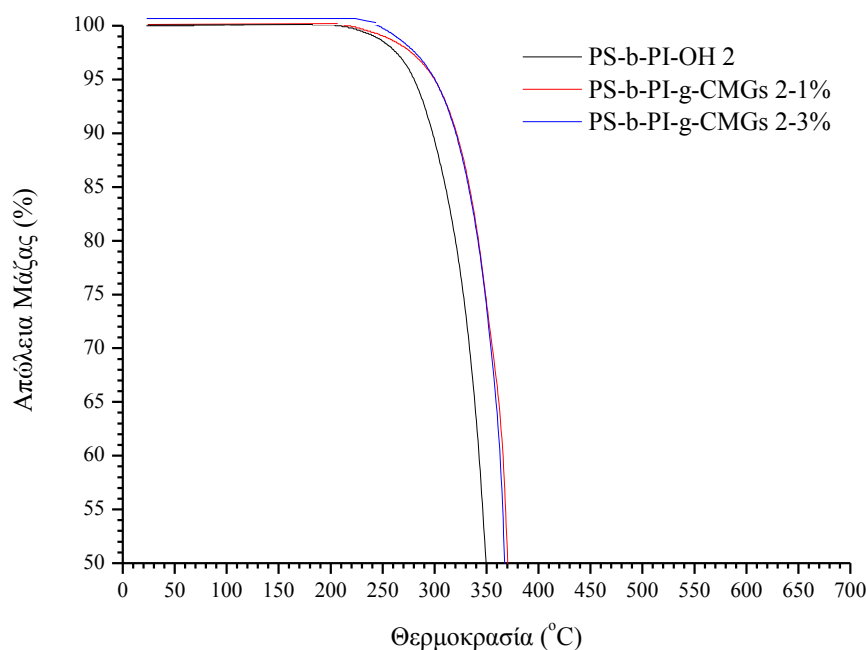
Σύνθετα του Τύπου PS-b-PI-g-CMGs

Για την πρώτη σειρά συνθέτων όπου την πολυμερική μήτρα αποτελεί το συμπολυμερές PS-b-PI-OH 1 (Εικόνα 5.47), με συνολικό $\overline{M}_n = 38500$ g/mol και αναλογία συσταδών (PS/PI) 54%-46%, παρατηρήθηκε θερμοκρασία αποσύνθεσης για την πολυμερική μήτρα στους 250 °C ενώ για τα αντίστοιχα σύνθετα η ίδια θερμοκρασία παρουσιάστηκε αυξημένη, για το δείγμα με 1% κ.β. χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου υπολογίστηκε στους 264 °C ενώ για το αντίστοιχο με 3% κ.β. στους 257 °C. Για τα δύο σύνθετα παρουσιάστηκε αύξηση στη θερμική τους σταθερότητα κατά 14 °C και 7 °C, για το PS-b-PI-g-CMGs 1% κ.β. και 3% κ.β. σε CMGs αντίστοιχα (Εικόνα 5.46).



Εικόνα 5.47. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα PS-b-PI-OH 1 καθώς και της μήτρας.

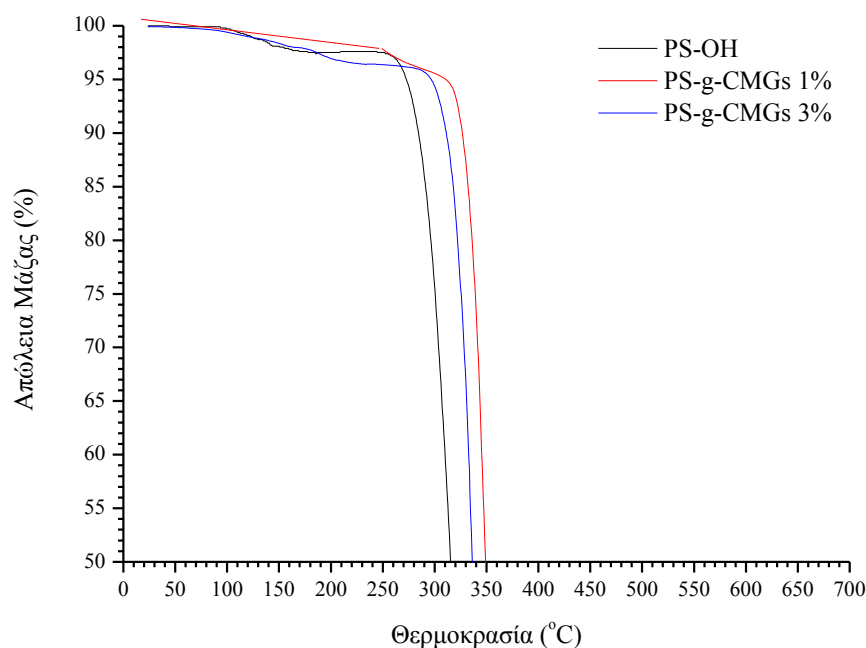
Κατά τη μελέτη της δεύτερης σειράς σύνθετων με χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου όπου την πολυμερική μήτρα αποτελεί το συμπολυμερές PS-b-PI-OH 2 με συνολικό $\overline{M}_n = 41500$ g/mol και αναλογία συστάδων PS προς PI ίση με 75%-25%, παρατηρήθηκε η αποσύνθεση του πολυμερούς που αποτέλεσε τη μήτρα στους 280 °C ενώ για το σύνθετο με 1% κ.β. σε CMGs και για αυτό με 3% κ.β. η θερμοκρασία ήταν 300°C και για τις δύο περιπτώσεις. Προκύπτει επομένως και στη σειρά αυτή αύξηση της θερμοκαρσίας αποσύνθεσης και για τα δύο σύνθετα κατά 20°C με τα θερμογραφήματα και στις δύο περιπτώσεις να έχουν παρόμοια μορφή (Εικόνα 5.48).



Εικόνα 5.48. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα PS-b-PI-OH 2 καθώς και της μήτρας.

Σύνθετα του Τύπου PS-g-CMGs

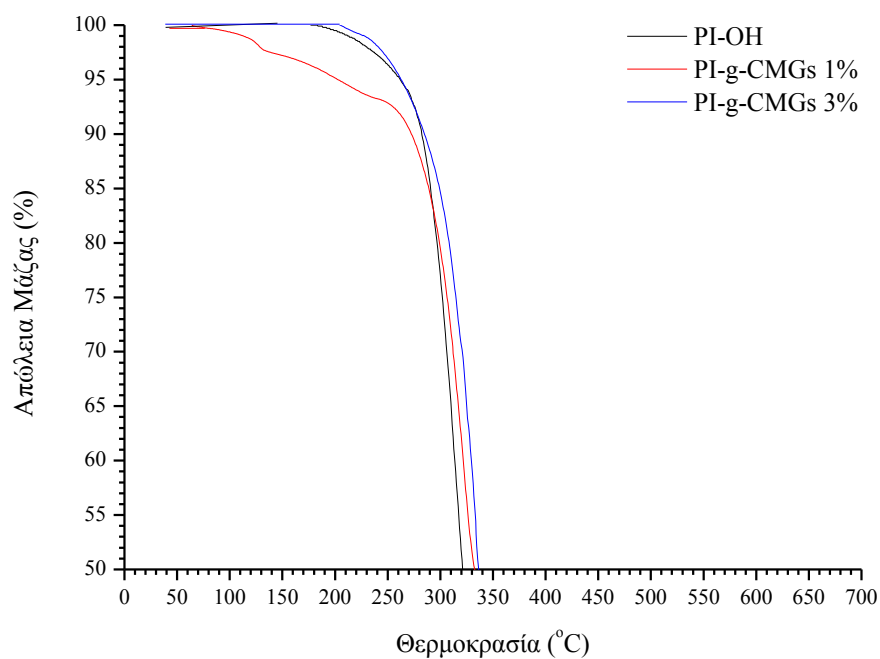
Η επόμενη σειρά δειγμάτων που μελετήθηκε ήταν εκείνη με την πολυστυρενική μήτρα PS-OH με $\overline{M}_n = 10500$ g/mol. Σε αυτή την περίπτωση η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η αποσύνθεση του πολυμερούς που αποτελεί τη μήτρα του σύνθετου μετρήθηκε στους 273 °C ενώ για τα αντίστοιχα σύνθετα με 1% κ.β. CMGs στους 302 °C και για το δείγμα με 3% κ.β. στους 297 °C. Στη σειρά αυτή η συμπεριφορά των σύνθετων δειγμάτων κατά την θερμική αποσύνθεση είναι σχεδόν πανομοιότυπη αφού η διαφορά μεταξύ τους είναι μικρή και μόλις 4°C (Εικόνα 5.49).



Εικόνα 5.49. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα PS-OH καθώς και της μήτρας.

Σύνθετα του Τύπου PI-g-CMGs

Τέλος μελετήθηκε η σειρά δειγμάτων με την μήτρα πολυ(ισοπρενίου) PI-OH με $\overline{M}_n = 11000$ g/mol. Σε αυτή την περίπτωση η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται η αποσύνθεση του πολυμερούς που αποτελεί τη μήτρα του σύνθετου μετρήθηκε στους 255 °C ενώ για το αντίστοιχο σύνθετο με 3% κ.β. CMGs παρέμεινε αμετάβλητη στους 255 °C. Το σύνθετο δείγμα με 3% κ.β. CMGs δεν θεωρείται επιτυχημένο αφού εμφανίζει δύο πλατό καύσης όπως και τα καθαρά CMGs με την αποσύνθεση σε αυτή την περίπτωση να αποδίδεται στις μικρές οργανικές ενώσεις της επιφάνειας των CMGs (Εικόνα 5.50).



Εικόνα 5.50. Θερμογράφημα TGA που παρουσιάζει την απώλεια μάζας (%) σε σχέση με τη θερμοκρασία για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα PI-OH καθώς και της μήτρας.

Στον Πίνακα 5.8 απεικονίζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα θερμικής αποικοδόμησης ή αποσύνθεσης θερμικής πρόδρομων πολυμερών και των σύνθετών τους με διάφορες δομές άνθρακα, MWCNTs και CMGs.

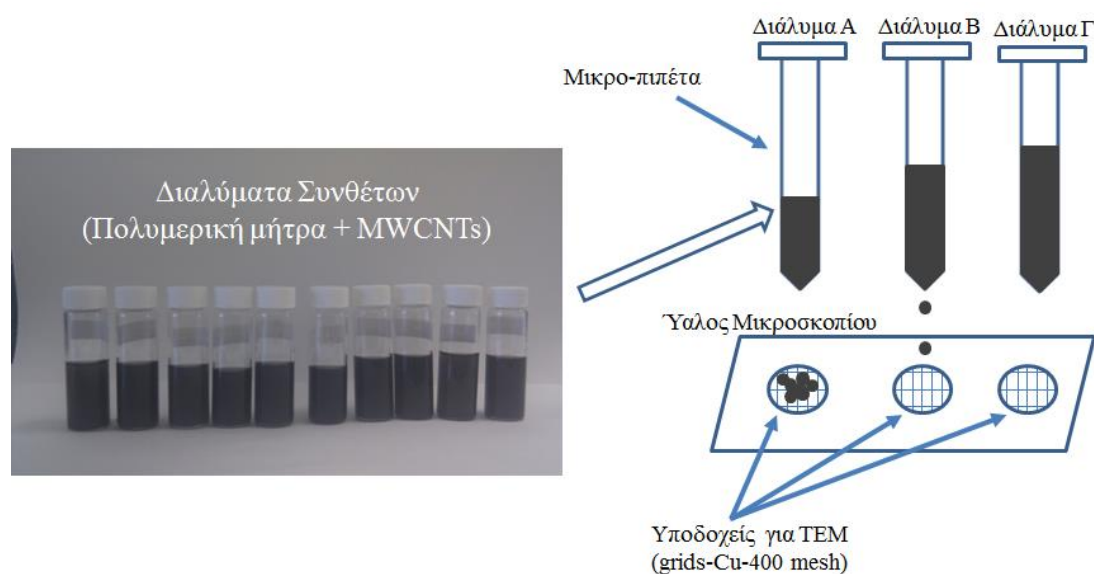
Πίνακας 5.9. Συγκεντρωτικός πίνακας μοριακών χαρακτηριστικών των πολυμερών που αποτέλεσαν την μήτρα των σύνθετων υλικών.

Δείγμα	Θερμοκρασία Θερμικής Αποσύνθεσης Πολυμερούς που Αποτελεί τη μήτρα (°C)	Θερμοκρασία Θερμικής Αποσύνθεσης Σύνθετου (°C)	Διαφορά Θερμοκρασίας Αποσύνθεσης (°C)
MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs 1	266,0	277,5	11,5
MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs 2	268,0	280,0	12
PS-b-PI-g-MWCNTs 1-1%	206,0	240,8	34,8
PS-b-PI-g-MWCNTs 1-3%	206,0	227,0	21
PS-b-PI-g-MWCNTs 2-1%	264,8	283,5	18,7
PS-b-PI-g-MWCNTs 2-3%	264,8	283,5	18,7
PS-b-PI-g-MWCNTs 3-1%	260,8	287,8	27
PS-b-PI-g-MWCNTs 3-3%	260,8	274,5	13,7
PS-b-PI-g-MWCNTs 4-1%	268,0	290,0	22,0
PS-b-PI-g-MWCNTs 4-3%	268,0	275,0	7,0
PS-b-PI-g-CMGs 1-1%	250,0	264,0	14,0
PS-b-PI-g-CMGs 1-3%	250,0	257,0	7,0
PS-b-PI-g-CMGs 2-1%	280,0	300,0	20,0
PS-b-PI-g-CMGs 2-3%	280,0	300,0	20,0
PS-g-CMGs 1%	293,0	302,0	9,0
PS-g-CMGs 3%	293,0	297,0	4,0
PI-g-CMGs 1%	255	255	0,0
PI-g-CMGs 3%	255	205	-50,0

5.6. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM)

Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός των δειγμάτων καθώς και η επιτυχής ενσωμάτωση των νανοδομών άνθρακα στις πολυμερικές μήτρες πραγματοποιήθηκε με χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι το μοντέλο JEOL-2100 της εταιρίας JEOL. Για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν δύο τρόποι προετοιμασίας τους με σκοπό την παρασκευή λεπτών υμενίων κατάλληλο για χρήση στο TEM. Η διαφορά δυναμικού για την επιτάχυνση των ηλεκτρονίων ήταν σε όλες τις περιπτώσεις 200kV.

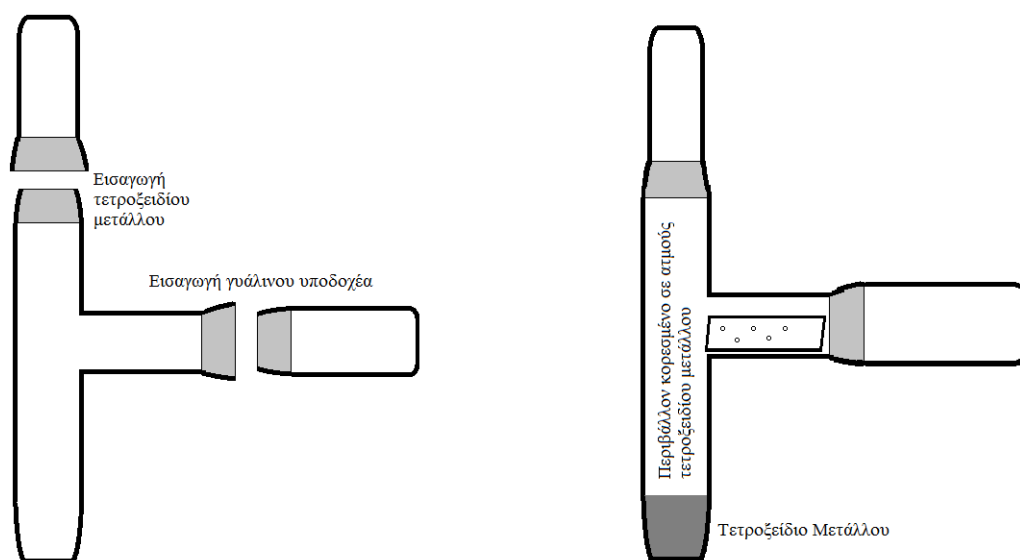
Αρχικά παρασκευάστηκαν διαλύματα των δειγμάτων σε τολουόλιο 1-1,5% κ.β.. Τα διαλύματα υπέστησαν κατεργασία σε λουτρό υπερήχων για 1 λεπτό, αφέθηκαν σε ηρεμία για 1 ώρα και στην συνέχεια με χρήση μικρο-πιπετών τοποθετήθηκε μικρή ποσότητα διαλύματος από το εκάστοτε δείγμα πάνω στα ειδικά υποστρώματα-δειγματοφορείς (grids), κατάλληλα για TEM, τα οποία ήταν τοποθετημένα επάνω σε ύαλο μικροσκοπίου (τεχνική drop-casting, Εικόνα 5.51).



Εικόνα 5.51. Αναπαράσταση διαδικασίας drop-casting για την προετοιμασία δειγμάτων για μελέτη μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης.

Τα δείγματα ήταν έτοιμα για παρατήρηση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης μετά από 1 εβδομάδα αργής εξάτμισης του διαλύτη. Αρχικά έγινε προσπάθεια παρατήρησης των δειγμάτων χωρίς καμία επεξεργασία βαφής με οξείδια μετάλλου αλλά λόγος της συναφούς ηλεκτρονιακής τους πυκνότητας δεν υπήρχε αντίθεση μεταξύ των συστάδων ή δεν υπήρχε ικανοποιητική αντίθεση μεταξύ των πολυμερικών μητρών και των νανοδομών άνθρακα. Στην συνέχεια έγινε προσπάθεια μελέτης των δειγμάτων μετά από έκθεση τους για 1,5 ώρα σε

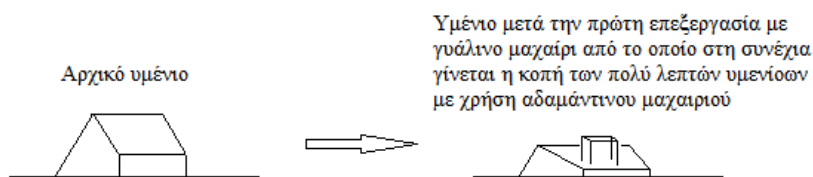
ατμούς τετροξειδίου του οσμίου (υδατικό διάλυμα OsO_4 4%κ.β.) όπου και πάλι η αντίθεση για αυτό τον τύπο των υμενίων δεν ήταν ικανοποιητική (Εικόνα 5.52). Σε αυτό συνέβαλε πιθανότατα το μεγάλο και ανεξέλεγκτο σχετικά πάχος υμενίων που προκύπτουν με αυτή τη μέθοδο παρά την χαμηλή συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος. Τελικά έγινε έκθεση των δειγμάτων σε ατμούς τετροξειδίου του ρουθινίου (RuO_4) όπου ειδικά στα δείγματα με τους νανοσωλήνες άνθρακα η οπτική αντίθεση μεταξύ μήτρας και υλικού ενίσχυσης ήταν ικανοποιητική.



Εικόνα 5.52. Αναπαράσταση συσκευής για έκθεση των δειγμάτων σε ατμούς τετροξειδίου μετάλλου (είτε οσμίου είτε ρουθινίου).

Η δεύτερη διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε ήταν η διαδικασία παρασκευής λεπτού υμενίου απόλυτα ελεγχόμενου πάχους. Τα δείγματα διαλύθηκαν σε τετραϋδροφουράνιο που αποτελεί καλό διαλύτη τόσο για το PS όσο και για το PI και φυσικά για το αντίστοιχο συμπολυμερές PS-b-PI σε συγκέντρωση 10% κ.β., κατεργάστηκαν σε λουτρό υπερήχων για 30 δευτερόλεπτα για διευκόλυνση της διασποράς των CNTs στο διάλυμα, τοποθετήθηκαν σε κεραμικά καψίδια και στην συνέχεια αφέθηκαν να εξατμιστεί ο διαλύτης με πολύ αργό ρυθμό για 10 ημέρες. Κατόπιν τοποθετήθηκαν σε φούρνο κενού στους 30°C για 2 ώρες ώστε να είναι βέβαιη η απομάκρυνση έστω και ιχνών διαλύτη από το τελικό υμένιο. Επιλέγεται χαμηλή θερμοκρασία (30°C) για να αποφευχθεί η απότομη εξάτμιση διαλύτη που θα οδηγήσει στον σχηματισμό φυσαλίδων με αποτέλεσμα την καταστροφή της ομοιογενούς επιφάνειας των υμενίων και επομένως μη δυνατότητα λήψης ικανοποιητικών τελικών λεπτών υμενίων προς παρατήρηση στο TEM. Τα λεπτά υμένια με ιδιαίτερη προσοχή αφαιρέθηκαν από το κεραμικό καψίδιο και ακολούθησε η διαδικασία της κρύο-μικροτομής με σκοπό να προκύψουν πολύ λεπτά υμένια (πάχους 30-50nm ανάλογα με το μοριακό βάρος των

πολυμερών) για παρατήρηση στο μικροσκόπιο (τεχνική ultra-cryomicrotoming) (Εικόνες 5.53, 5.54, 5.55).



Εικόνα 5.53. Προετοιμασία δείγματος για κρυο-μικροτόμηση όπου αναπαριστάται το αρχικό υμένιο στον υποδοχέα του μικροτόμου και το υμένιο μετά την πρώτη επεξεργασία για τη λήψη των πολύ λεπτών υμενίων για παρατήρηση στο TEM.

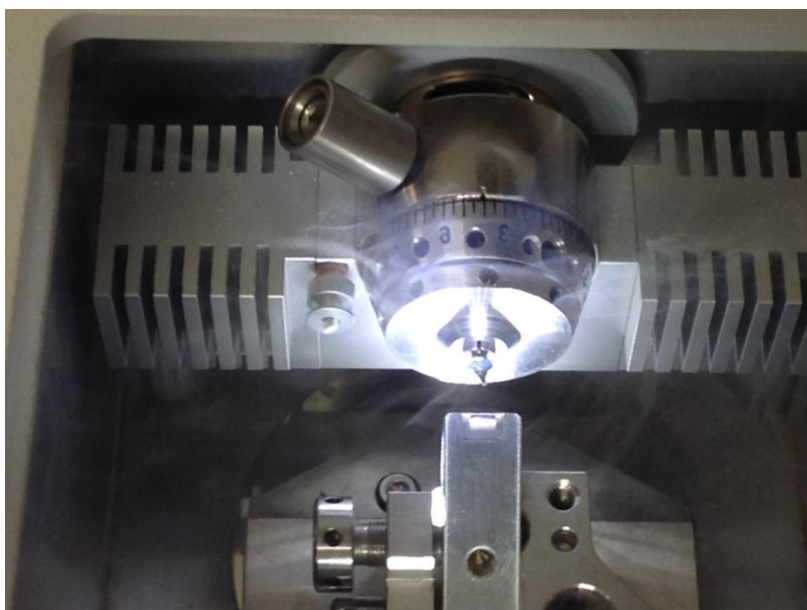
Αρχικά και εδώ έγινε προσπάθεια παρατήρησης των δειγμάτων χωρίς περαιτέρω επεξεργασία αλλά πάλι τα αποτελέσματα της οπτικής αντίθεσης μεταξύ των φάσεων δεν ήταν ικανοποιητικά. Ακολούθησε έκθεση των λεπτών υμενίων σε ατμούς τετροξειδίου του οσμίου (OsO_4) για 2 ώρες και το αποτέλεσμα ήταν να υπάρχει οπτική αντίθεση μεταξύ των φάσεων λόγω αύξησης της αντίθεσης σκέδασης. Με χρήση των οξειδίων βαρέων αυξάνεται ο μαζικός αριθμός οπότε τα ηλεκτρόνια σκεδάζουν περισσότερο άρα οι “βαμμένες” περιοχές θα φαίνονται σκουρόχρωμες.



Εικόνα 5.54. Κοπή δείγματος με υπερ-κρυομικροτόμηση για παρατήρηση στο TEM.

Βασική παράμετρο που διαδραματίζει ουσιαστικό ρόλο στην επιτυχή παρατήρηση με TEM αποτελεί ο όρος amplitude contrast που διακρίνεται σε αντίθεση πάχους μάζας και στην αντίθεση σκέδασης. Η πρώτη ελέγχεται με την κοπή υμενίων με αδαμάντινες λεπίδες (πολύ υψηλή ακρίβεια στη λήψη τομών καθορισμένου πάχους) και η δεύτερη αυξάνεται με την

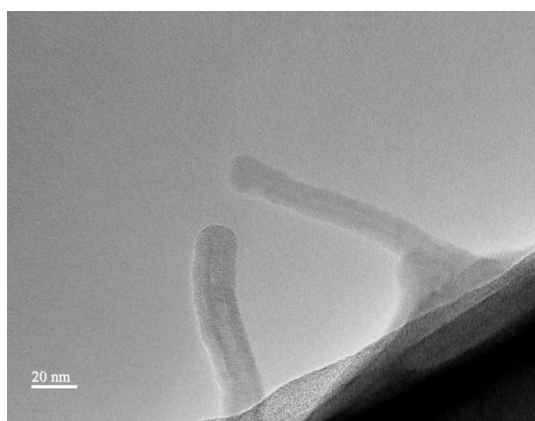
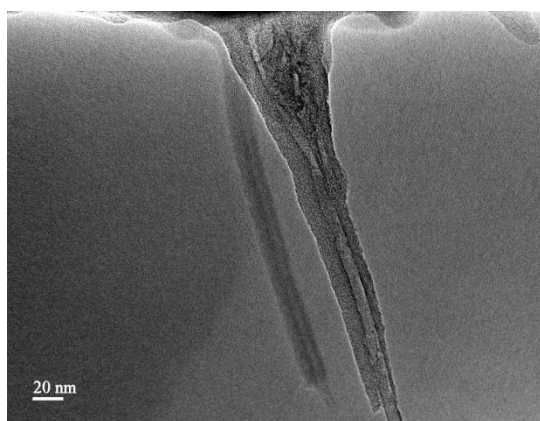
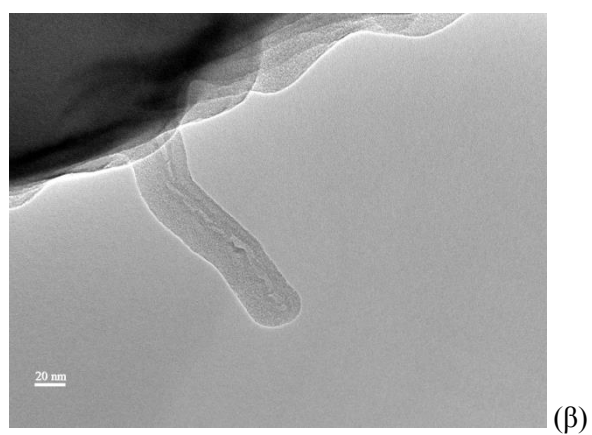
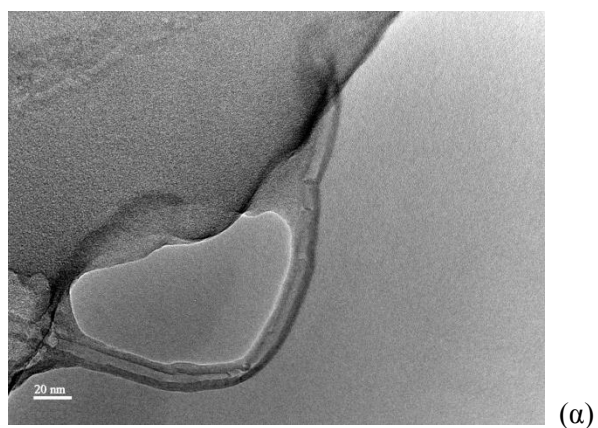
χρήση κατάλληλων μέσων βαφής. Τόσο οι δομές άνθρακα όσο και η οι μήτρες που χρησιμοποιήθηκαν αποτελούνται από άτομα C και H οπότε εμφανίζουν συγκρίσιμες ηλεκτρονιακές πυκνότητες άρα προκύπτει ιδιαίτερα μειωμένη αντίθεση και επιβάλλεται η χρήση μέσων βαφής αλλά και η λήψη λεπτών υμενίων. Πρέπει να σημειωθεί πως λόγω φωτοευαισθησίας των οξειδίων των μετάλλων η διαδικασία πραγματοποιείται σε σκοτεινό χώρο με πολύ καλό εξαερισμό (απαγωγός).



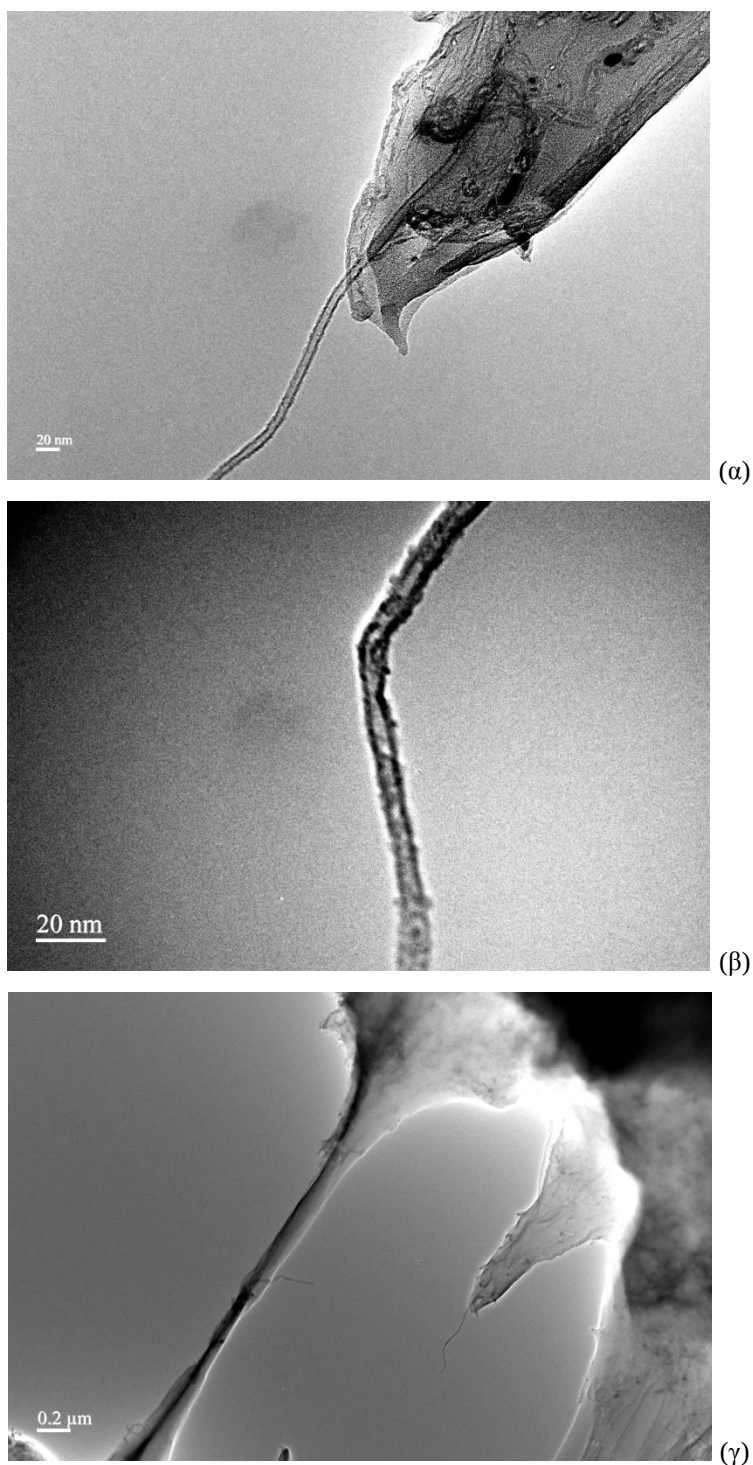
Εικόνα 5.55. Κοντινή λήψη κατά τη διαδικασία κοπής του δείγματος στον κρυο-μικροτόμο. Διακρίνεται το δείγμα στη βάση του καθώς και η αδαμάντινη λεπίδα για την κοπή του.

Δείγματα PS-g-MWCNTs-g-MWCNTs

Στις Εικόνες 5.56 και 5.57 παρουσιάζονται εικόνες TEM για τα δείγματα του τύπου MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs από διαφορετικές περιοχές σε διαφορετικές μεγεθύνσεις. Τα δείγματα σε όλες τις περιπτώσεις παρασκευάστηκαν με την τεχνική ενστάλαξης διαλύματος (drop-casting) του σύνθετου πάνω στο δειγματοφορέα (grid) του TEM. Επίσης έγινε βαφή όλων των δειγμάτων με ατμούς τετροξείδιο του ρουθηνίου (RuO_4) για 10 λεπτά ώστε να αυξηθεί η αντίθεση σκέδασης και να είναι πιο ευκρινείς και ξεκάθαρες οι λαμβανόμενες φωτογραφίες.



Εικόνα 5.56. Εικόνες TEM δείγματος MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs 1 από διάφορες περιοχές (drop-casting, RuO₄, 10min).

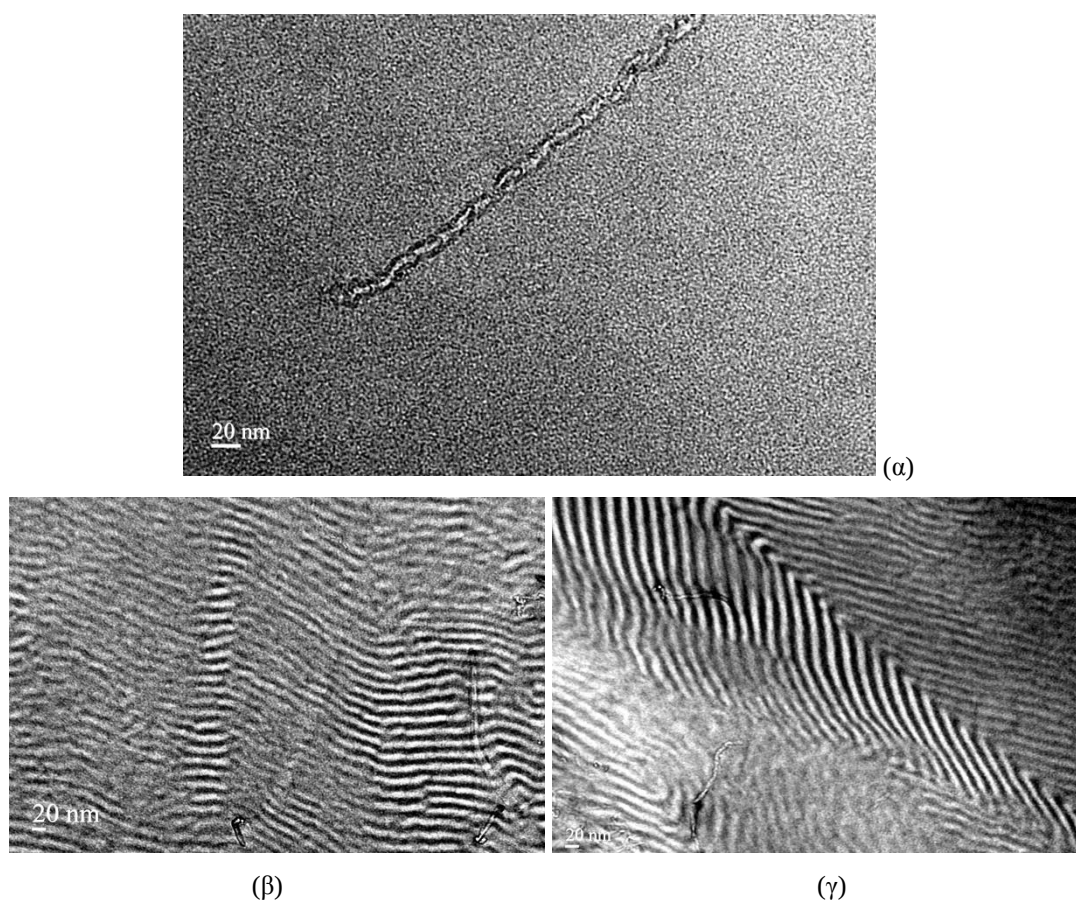


Εικόνα 5.57. Εικόνες TEM δείγματος MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs 2 από διάφορες περιοχές (drop-casting, RuO_4 , 10min).

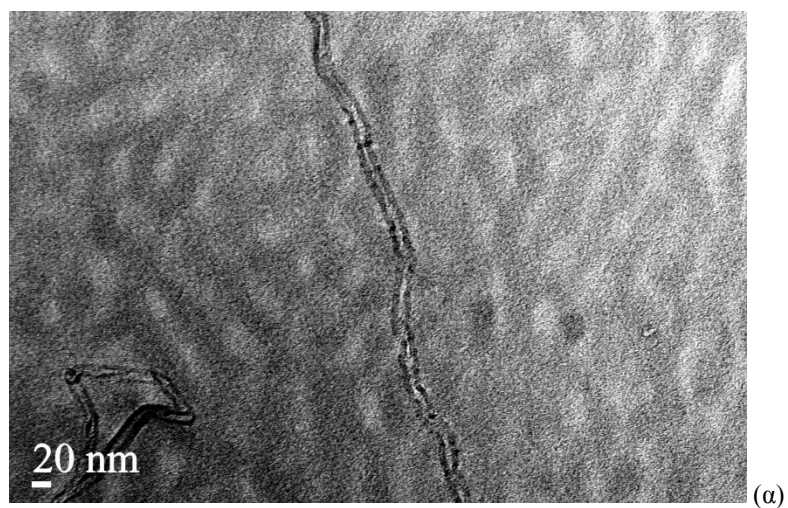
Στις παραπάνω εικόνες TEM διακρίνονται οι νανοσωλήνες άνθρακα να περιβάλλονται από το πολυμερές. Μάλιστα στις περιπτώσεις όπου αυτοί βρίσκονται εκτός του πολυμερικού υμενίου παρατηρείται συγκέντρωση ομοπολυμερούς σε διάφορα σημεία των νανοσωλήνων άνθρακα γεγονός που υποδεικνύει τον επιτυχή εμβολιασμό τους με το πολυμερές και όχι απλά την ανάμειξή τους. Η παρατήρηση αυτή είναι εμφανής στις εικόνες 5.56(α) και 5.57(α) και (β) όπου έχουν σημειωθεί το ομοπολυμερές και οι MWCNTs αντίστοιχα.

Δείγματα PS-b-PI-g-MWCNTs

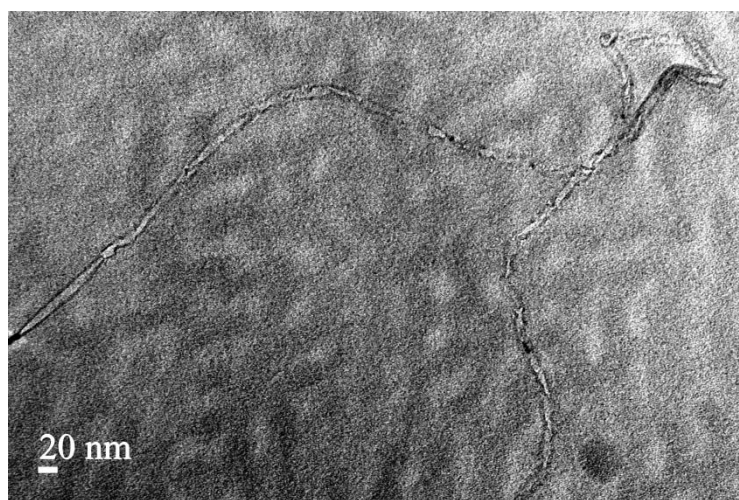
Παρακάτω στις Εικόνες 5.58-5.64 παρατίθενται οι εικόνες TEM για τα δείγματα του τύπου PS-b-PI-g-MWCNTs. Τα δείγματα σε αυτή την περίπτωση προετοιμάστηκαν για παρατήρηση με το TEM με δύο τρόπους: την τεχνική ενστάλαξης σταγόνας στον δειγματοφορέα (drop-casting) και την κλασική τεχνική παρασκευής φιλμ με επακόλουθη μικροτόμιση για την λήψη λεπτών υμενίων πάχους 30-50nm ανάλογα με το μοριακό βάρος των συμπολυμερών. Επιλέχθηκε η δεύτερη τεχνική μόνο για τα δείγματα PS-b-PI-g-MWCNTs για να είναι πιο εύκολη η εύρεση περιοχών των υμενίων που να υποδεικνύουν τη δομή του συμπολυμερούς αλλά και την ύπαρξη MWCNTs. Παράλληλα σε αυτή την περίπτωση στα δείγματα που προετοιμάστηκαν με την τεχνική drop-casting έγινε βαφή με ατμούς τετροξειδίου του ρουθηνίου (RuO_4) για 10 λεπτά ενώ στα υπόλοιπα έγινε βαφή με ατμούς τετροξειδίου του οσμίου (OsO_4) για 2 ώρες σε κατάλληλους υποδοχείς όπως αναφέρθηκε νωρίτερα.



Εικόνα 5.58. Εικόνες TEM δείγματος PS-b-PI-g-MWCNTs 1-3% από διάφορες περιοχές: (α) Τεχνική ενστάλαξης σταγόνας, βαφή με ατμούς RuO_4 για 10 λεπτά, (β-γ) Τεχνική λήψης λεπτών υμενίων μέσω μικροτόμισης και βαφής με ατμούς OsO_4 για 2 ώρες.



(α)

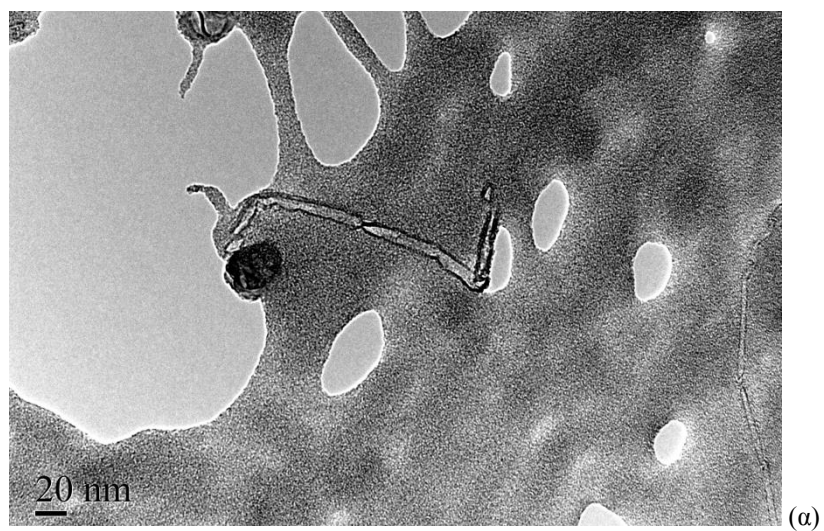


(β)

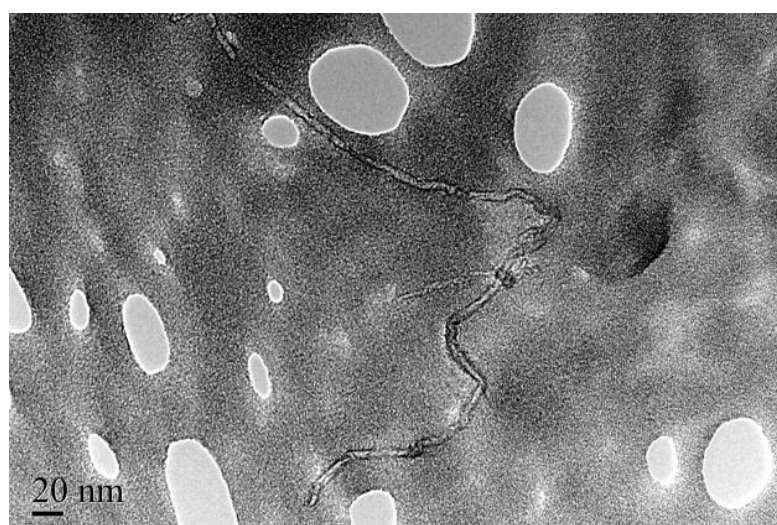
Εικόνα 5.59. Εικόνες TEM δείγματος PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 2-1% (drop-casting, RuO₄, 10min).



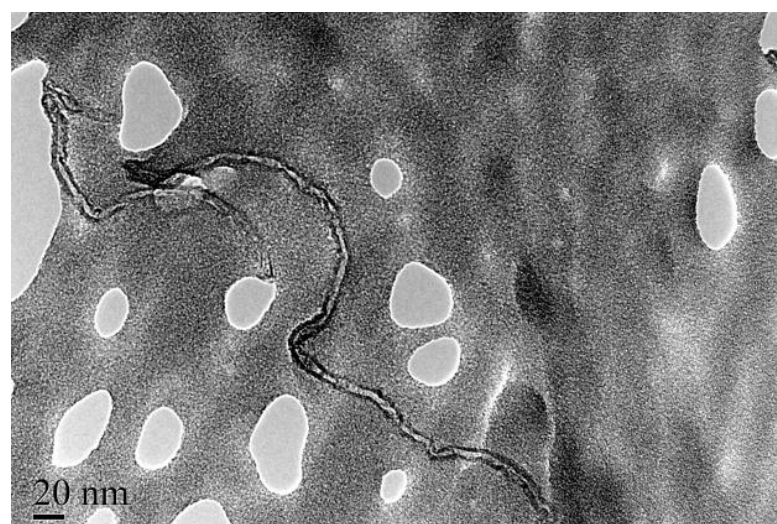
Εικόνα 5.60. Εικόνα TEM δείγματος PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 2-3% (drop-casting, RuO₄, 10min).



(α)

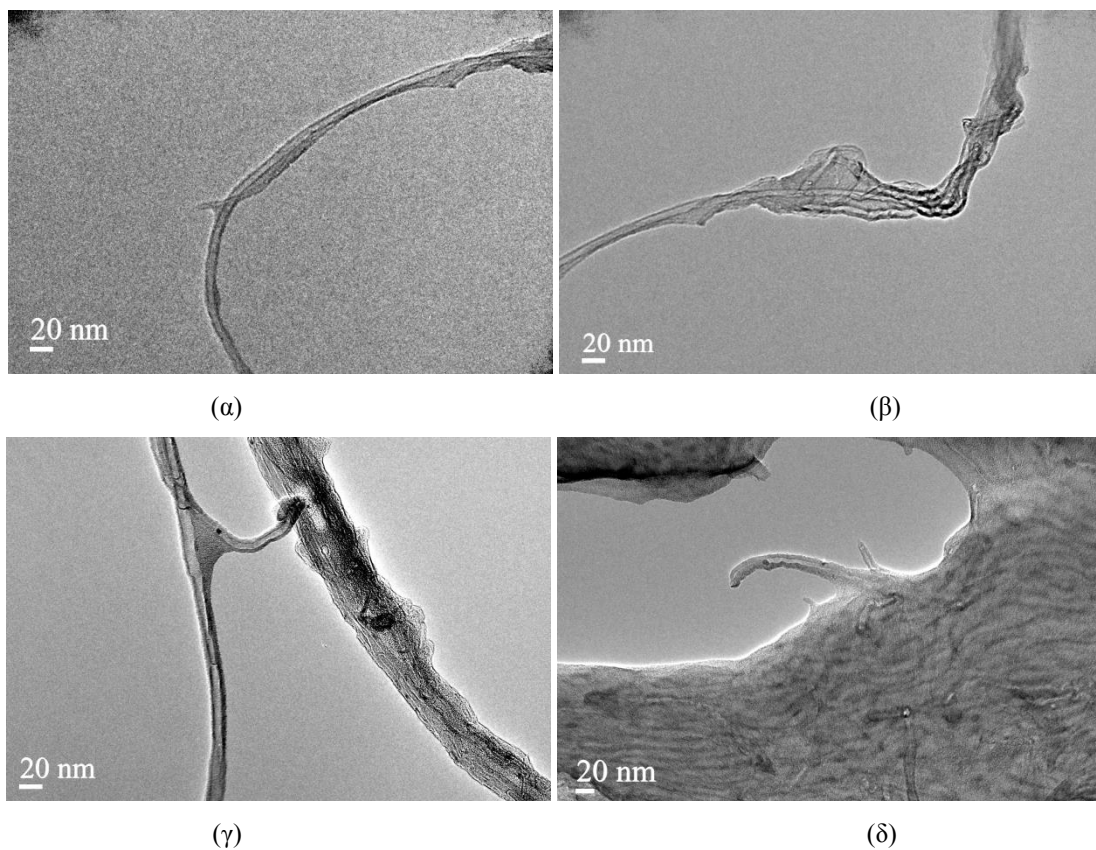


(β)

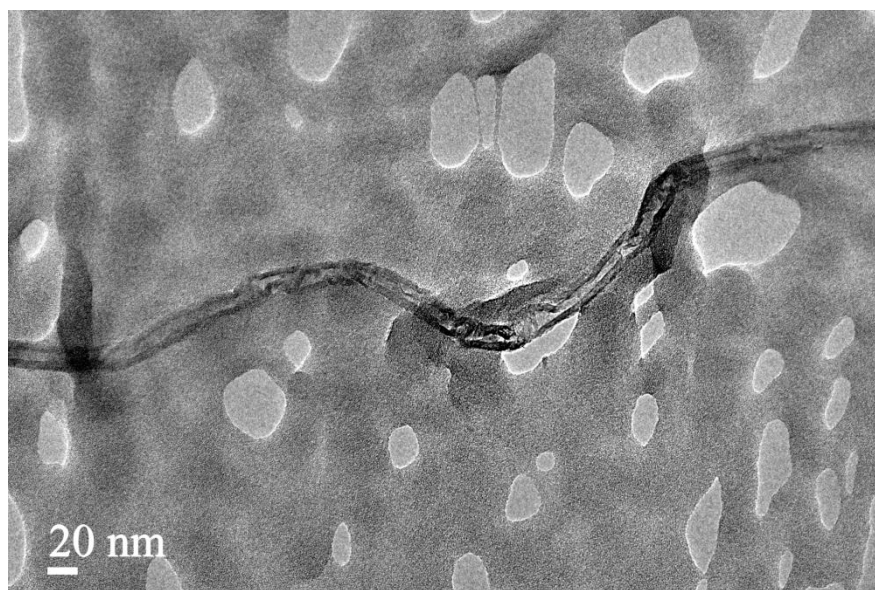


(γ)

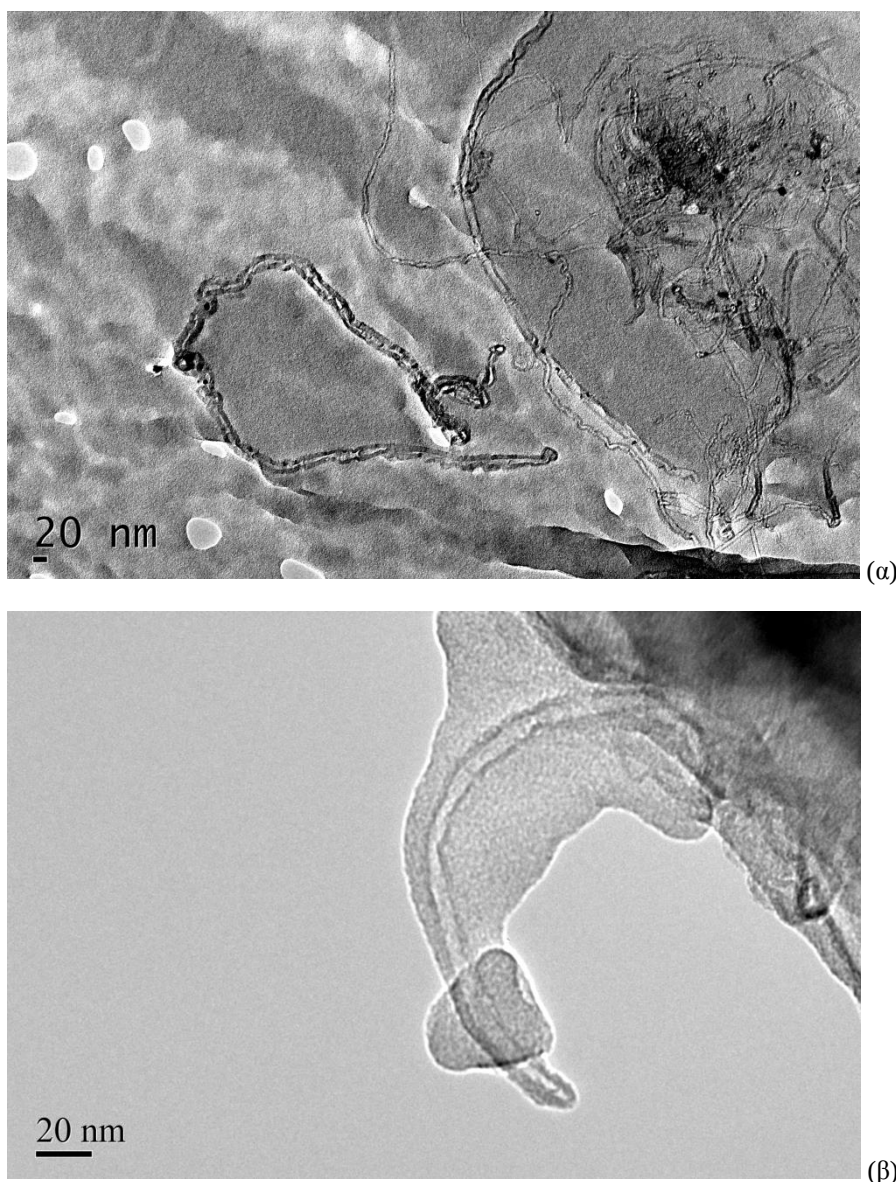
Εικόνα 5.61. Εικόνες TEM δείγματος PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 3-1% (drop-casting, RuO₄, 10min).



Εικόνα 5.62. Εικόνες TEM δείγματος PS-b-PI-g-MWCNTs 3-3% από διάφορες περιοχές: (α-γ) Τεχνική ενστάλαξης σταγόνας, βαφή με ατμούς RuO₄ για 10 λεπτά, (δ) Τεχνική λήψης λεπτών υμενίων μέσω μικροτόμησης και βαφής με ατμούς OsO₄ για 2 ώρες.



Εικόνα 5.63. Εικόνα TEM δείγματος PS-b-PI-g-MWCNTs 4-1% (drop-casting, RuO₄, 10min).

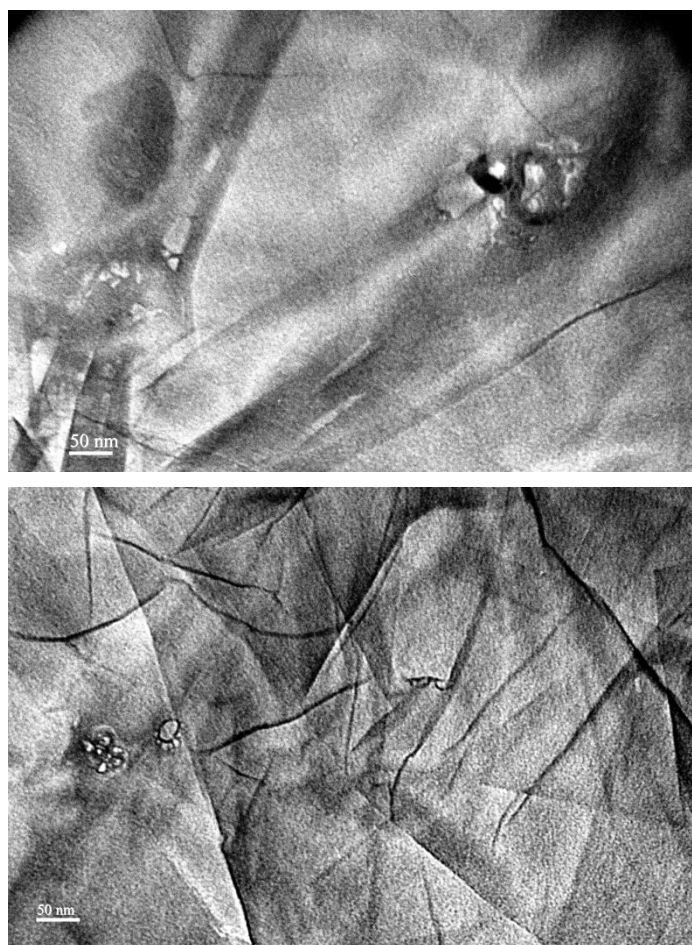


Εικόνα 5.64. Εικόνα TEM δείγματος PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 4-3% (drop-casting, RuO₄, 10min).

Τα ίδια συμπεράσματα προέκυψαν και για την περίπτωση των συμπολυμερών με νανοσωλήνες άνθρακα. Εδώ παράλληλα έγινε και μελέτη κάποιων δειγμάτων με την τεχνική μικροτόμησης για να προσδιοριστεί ο τρόπος που επηρεάζεται ο μικροφασικός διαχωρισμός των πολυμερών που αποτελούν την πολυμερική μήτρα από τους εμβολιασμένους με το ίδιο πολυμερές νανοσωλήνες άνθρακα. Παρατηρήθηκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν μπόρεσαν να ακολουθήσουν τον μικροφασικό διαχωρισμό των φάσεων του συμπολυμερούς αλλά παράλληλα δεν επηρέασαν την ικανότητα των συμπολυμερών να διαχωριστούν και να εμφανίσουν τοπολογία τύπου εναλλασσόμενων φύλλων (alternating lamellas) ή εξαγωνικά διευθετημένων κυλίνδρων του συστατικού σε μικρότερη αναλογία (hexagonally closed packed cylinders). Οι μορφολογίες αυτές συμπίπτουν απόλυτα με την αναμενόμενη για συμπολυμερή τύπου PS-*b*-PI με $\phi_{PS}=\phi_{PI}=0,5$ (φύλλα) και με $\phi_{PS}=0,75$, $\phi_{PI}=0,25$ (κύλινδροι) αντίστοιχα.

Χημικά Τροποποιημένο Οξείδιο του Γραφενίου (CMGs)

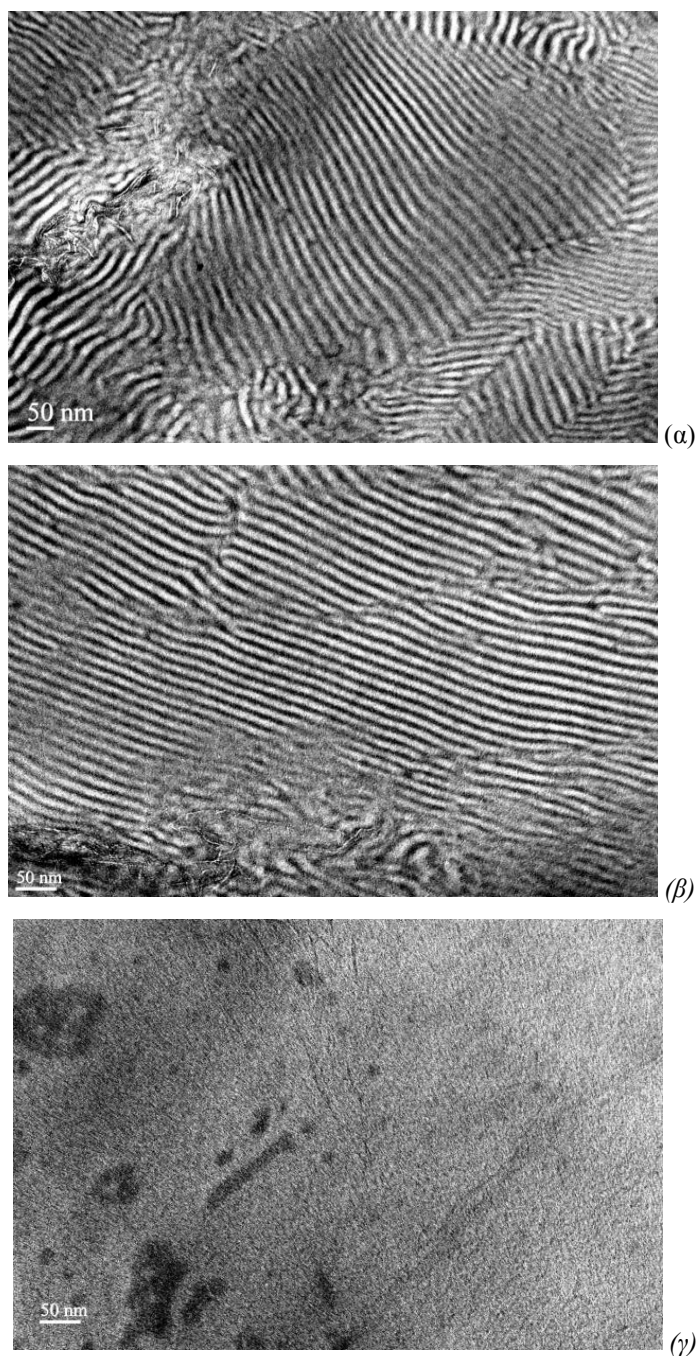
Εξαιτίας του γεγονότος ότι βιβλιογραφικά δεν έχει παρατηρηθεί το χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης, θεωρήθηκε απαραίτητο να μελετηθεί η δομή του ακολουθώντας την τεχνική ενστάλαξης σταγόνας (drop-casting). Χρησιμοποιήθηκε διάλυμά του σε τετραϋδροφουράνιο και περιεκτικότητα σε CMGs σε ποσοστό 1-1,5% κ.β. Τα αποτελέσματα από TEM παρατήθενται στην Εικόνα 5.65 (α-β). Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως η δομή που προκύπτει είναι παρόμοια με εκείνη των πολυμερικών μητρών με αποτέλεσμα να καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη έως πρακτικά αδύνατη η παρατήρησή τους με TEM μέσω της τεχνικής ενστάλαξης σταγόνας (drop-casting). Για αυτό το λόγο παρακάτω επιλέχθηκαν να μελετηθούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης μόνο τα σύνθετα των CMGs με το συμπολυμερές PS-b-P και σε ποσοστό 3% κ.β. για να διευκολυνθεί η παρατήρησή τους και εφαρμόζοντας την κλασική τεχνική παρασκευής λεπτού φιλμ και μικροτόμισης προς λήψη λεπτών υμενίων πάχους 30-50nm. Ως σύγκριση στην Εικόνα 5.66 (γ) δίνεται η εικόνα TEM από δείγμα που προέκυψε μέσω της τεχνικής drop-casting προς επιβεβαίωση της σωστής επιλογής.



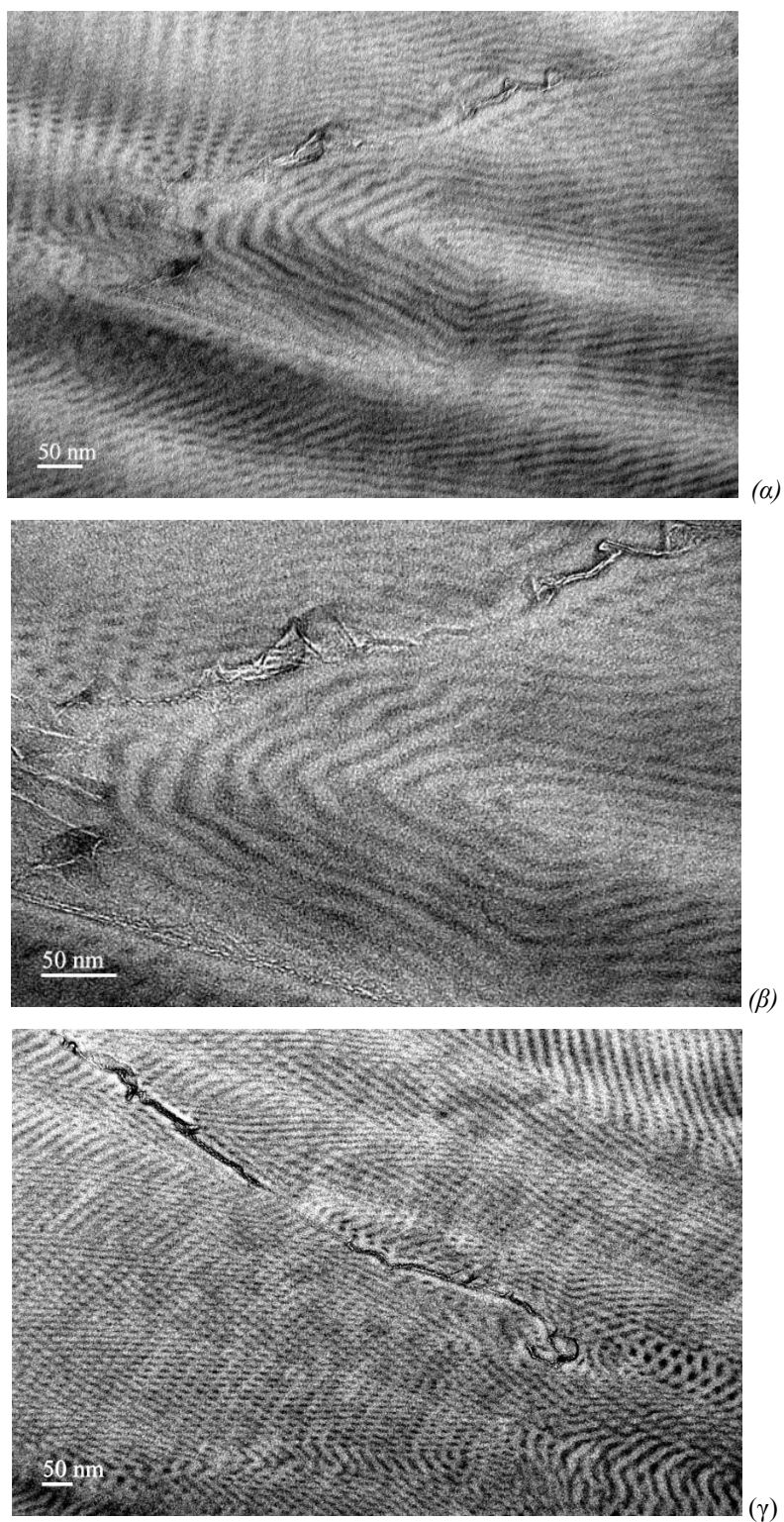
Εικόνα 5.65. Εικόνα TEM καθαρού χημικά τροποποιημένου οξειδίου γραφενίου μέσω της τεχνικής ενστάλαξης σταγόνας (drop-casting).

Δείγματα του Τύπου PS-b-PI-g-CMGs

Στις Εικόνες 5.66 – 5.67 δίνονται οι Εικόνες TEM για τα δείγματα του τύπου PS-b-PI-g-CMGs με ποσοστό σε CMGs 3% κ.β. Στην Εικόνα 5.66 (γ) το δείγμα προετοιμάστηκε με την τεχνική του drop-casting και ακολούθησε βαφή με τετροξείδιο του ρουθινίου (RuO_4) για 10 λεπτά ενώ σε όλες τι υπόλοιπες περιπτώσεις τα δείγματα προετοιμάστηκαν μέσω μικροτόμισης και ακολούθησε βαφή με τετροξείδιο του οσμίου (OsO_4) για 2 ώρες.



Εικόνα 5.66. Εικόνες TEM δείγματος PS-b-PI-g-CMGs 1-3% από διάφορες περιοχές: (α-β) Τεχνική λήψης λεπτών υμενίων μέσω μικροτόμισης και βαφής με ατμούς OsO_4 για 2 ώρες, (γ) τεχνική ενστάλαξης σταγόνας, βαφή με ατμούς RuO_4 για 10 λεπτά.



Εικόνα 5.67. Εικόνες TEM δείγματος PS-*b*-PI-*g*-CMGs 2-3% από διάφορες περιοχές. Τεχνική λήψης λεπτών υμενίων μέσω μικροτόμισης και βαφής με ατμούς OsO₄ για 2 ώρες.

Και στην περίπτωση αυτή έγινε αντίστοιχη μελέτη τους πως επηρεάζουν τα CMGs την δυνατότητα των συμπολυμερών να αυτο-οργανωθούν. Και εδώ προέκυψε αυτοοργάνωση των πολυμερικών μητρών αλλά παράλληλα παρατηρήθηκε και τάση των CMGs να

ακολουθήσουν την πορεία της φάσης PI (αφού ο “εμβολιασμός προς” του συμπολυμερούς έγινε μέσω του δραστικού PI-OH και με εστεροποίηση αντιδρώντας με τους –COOH δεσμούς των CMGs. Όπως και στην περίπτωση των MWCNTs έτσι και εδώ η δομή/τοπολογία είναι αναμενόμενη με βάση τη σύσταση (εναλλασσόμενα φύλλα για το PS-b-PI 1 και εξαγωνικά διατεταγμένοι κύλινδροι για το PS-b-PI 2). Το CMG εμφανίζει την τάση να ακολουθεί την φάση του PI μόνο στα εναλλασσόμενα φύλλα (PS-b-PI 1) ενώ στ δεύτερος συμπολυμερές εμφανίζεται πάνω σε ατέλειες της δομής (grain boundaries). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αναμενόμενη δυσκολία στην καμπύλωση των γραφικών φύλλων, όπως απαιτείται στην περίπτωση του PS-b-PI 2 που εμφανίζει κυλίνδρους PI σε μήτρα PS (~25% κ.ο. PI έναντι ~75% κ.ο. PS). Τα γραφικά φύλλα ακολουθούν την οριζόντια απεικόνιση των κυλίνδρων (εμφανίζεται ως εναλλασσόμενα φύλλα αλλά ουσιαστικά δεν είναι). Τέλος για όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν δεν έλαβε χώρα ανόπτυση σε θερμοκρασία υψηλότερη από το μεγαλύτερο Tg του PS, δηλαδή 110-130°C, διότι θεωρήθηκε ότι υπό αυτές τις συνθήκες το γινόμενο χN θα είναι υψηλότερο και θα βοηθήσει στην αυτοοργάνωση και ικανοποιητική δομή που όπως αποδείχθηκε ήταν σωστή επιλογή.

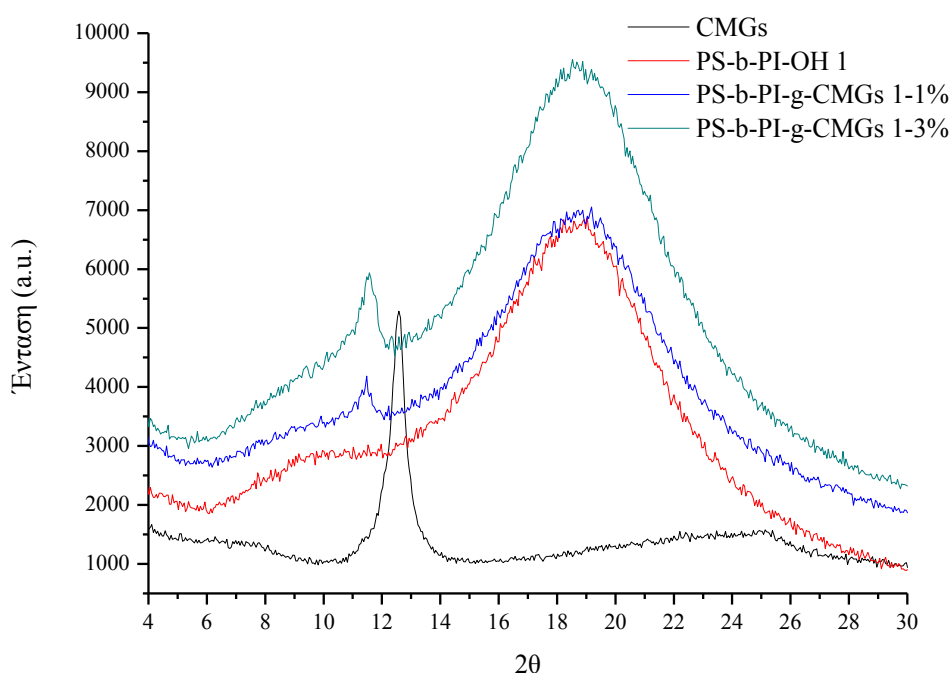
5.7. Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)

Για να ταυτοποιηθεί η επιτυχής αποφυλλοποίηση των χημικά τροποποιημένων γραφενίων κατά τον εμβολιασμό τους στα ομοπολυμερή και συμπολυμερή πραγματοποιήθηκε μελέτη των δειγμάτων με φασματοσκοπία περίθλασης ακτίνων-X. Η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την περίπτωση είναι της εταιρίας Bruker, τύπος D8 Advance ($K_\alpha\text{Cu}$ $\lambda=0,145\text{nm}$) και οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με γεωμετρία Bragg-Brendano για τον ανιχνευτή, εύρος μέτρησης 2θ από 2 έως 30 μοίρες, βήμα μέτρησης 0,05 και νήμα χαλκού για την παραγωγή ακτίνων-X.

Για τα δείγματα που παρουσίαζαν μεγάλη και λεία επιφάνεια η μέτρηση έγινε απευθείας χωρίς καμία επεξεργασία, ενώ για αυτά που δεν πληρούσαν τις παραπάνω προϋποθέσεις μικρή ποσότητα του δείγματος κονιορτοποιήθηκε και τοποθετήθηκε στον δειγματοφορέα του οργάνου. Σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμόστηκε ο τύπος του Bragg για τον υπολογισμό της απόστασης d των φύλλων του χημικά τροποποιημένου οξειδίου γραφενίου.

Στην Εικόνα 5.68 παρατίθενται τα φάσματα XRD για τα συμπολυμερές PS-b-PI-OH 1, το καθαρό χημικά τροποποιημένο οξύδιο του γραφενίου και τα σύνθετα με περιεκτικότητα 1% και 3% κ.β. σε CMGs. Με εφαρμογή της σχέσης του Bragg ($n\lambda=2d\sin\theta$) και με τιμές $n=1$, $\lambda=0,145\text{nm}$ και για το καθαρό CMG, $2\theta=12,6^\circ$ ($\theta=6,3^\circ$) προκύπτει για την πρώτη ανάκλαση

$d_{001}=6,6\text{\AA}$. Η τιμή αυτή είναι μικρότερη από την τιμή της βιβλιογραφίας για το οξείδιο του γραφενίου (GO) όπου ισχύει $d=7,5\text{\AA}$. Η διαφορά αποδίδεται στο γεγονός ότι τα γραφίτικά φύλλα του επεξεργάστηκαν περαιτέρω ώστε να μην εμφανίζονται εποξειδικές ομάδες αλλά καρβοξυλικές και αυτό να έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απόστασης ανάμεσα στα γραφίτικά φύλλα¹⁷⁷. Για τα δύο σύνθετα προκύπτει ξεκάθαρη κορυφή σε $2\theta=11,4^\circ$ ($\theta=5,7^\circ$) που αντιστοιχεί σε $d=7,3\text{\AA}$, δηλαδή μια διαφορά σε σχέση με το καθαρό CMG της τάξης των $0,7\text{\AA}$ γεγονός που υποδεικνύει την μερική διεύθυνση του συμπολυμερούς ανάμεσα στα γραφίτικά φύλλα των CMGs και μερική αποφυλλοποίηση τους (exfoliation).

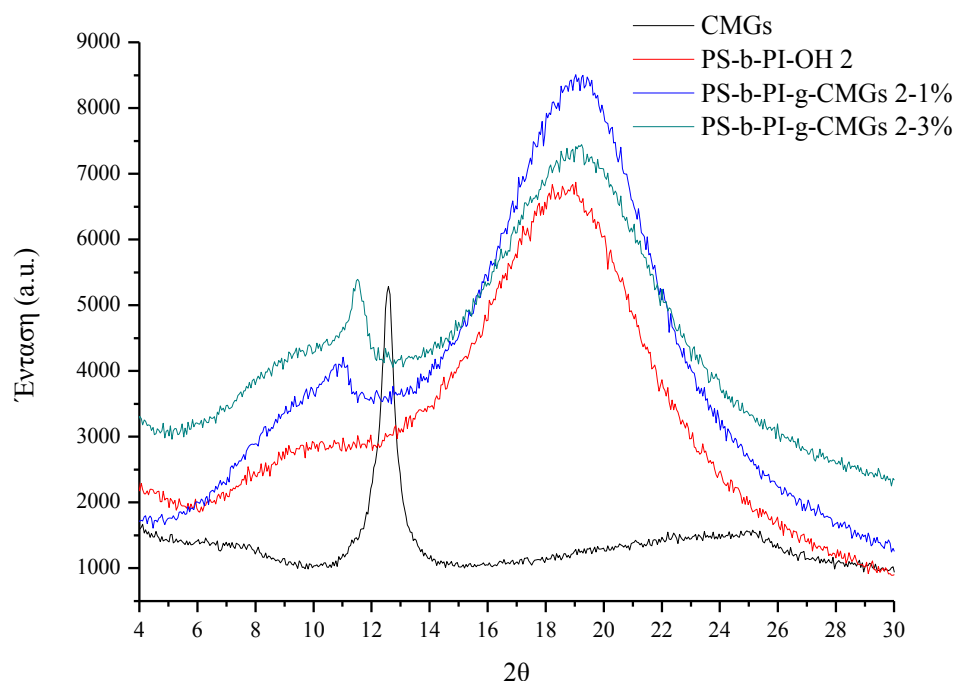


Εικόνα 5.68. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές PS-b-PI-OH 1 σε παράθεση με τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα του απλού συμπολυμερούς και του χημικά τροποποιημένου γραφίτικού πλεγματος (CMGs).

Στην Εικόνα 5.69 δίνονται τα ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X για τη σειρά δειγμάτων με πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές PS-b-PI-OH 2. Σε αυτή την περίπτωση η κορυφή που αποδίδεται στα CMGs για τα σύνθετα παρατηρείται για το δείγμα με 1% κ.β. CMGs σε $2\theta=11^\circ$ ($\theta=5,5^\circ$) και για το δείγμα με 3% κ.β. CMGs σε $2\theta=11,4^\circ$ ($\theta=5,7^\circ$). Από την σχέση του Bragg και πάλι υπολογίζεται η απόσταση μεταξύ των φύλλων των CMGs σε $d=7,6\text{\AA}$ και $d=7,3\text{\AA}$ για τα σύνθετα με 1% και 3% κ.β. σε CMGs αντίστοιχα. Και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάστηκε αύξηση της απόστασης για τα φύλλα των CMGs κατά $1\text{\AA}$ και $0,7\text{\AA}$ αντίστοιχα για τις δύο περιπτώσεις γεγονός που υποδεικνύει όπως και προηγούμενος

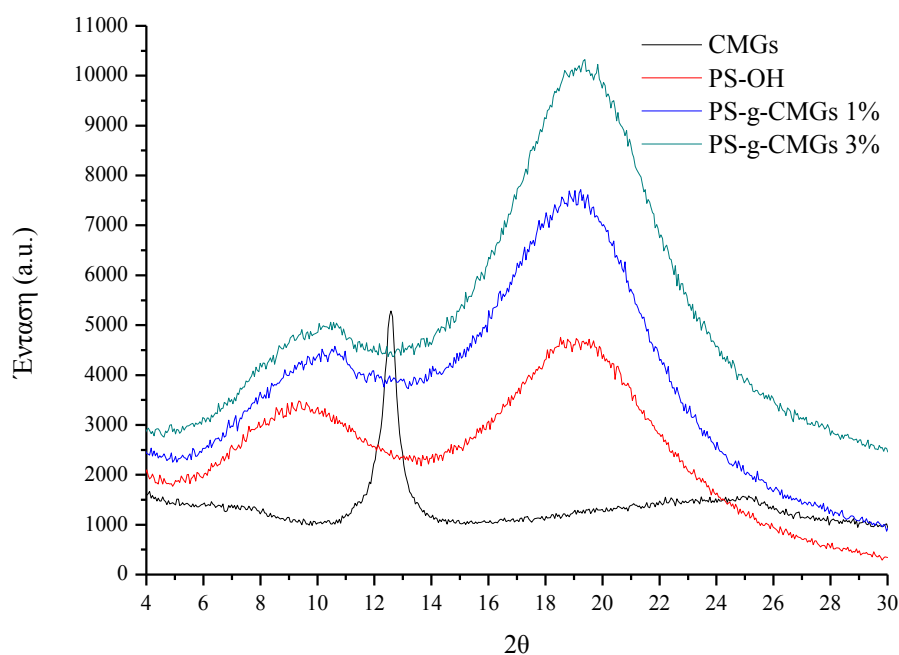
¹⁷⁷ Lu, N.; Li, Z.; Yang, J.; *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 11991.

την μερική διείσδυση του συμπολυμερούς ανάμεσα στα γραφιτικά φύλλα οδηγώντας σε αποφυλλοποίηση των CMGs (exfoliated).



Εικόνα 5.69. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές PS-b-PI-OH 2 σε παράθεση με τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα του απλού συμπολυμερούς και του χημικά τροποποιημένου γραφιτικού πλεγματος (CMGs).

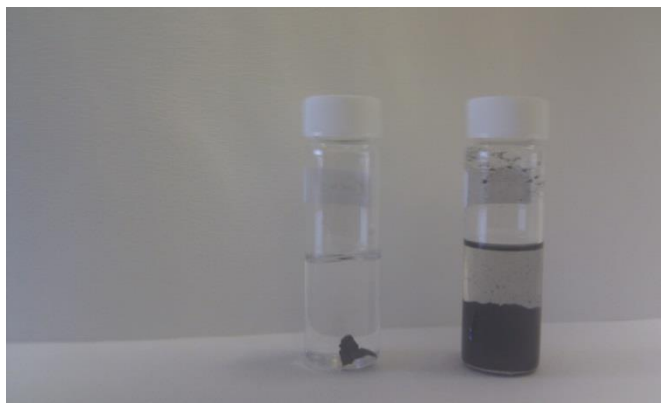
Στην Εικόνα 5.70 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων-X για τη σειρά δειγμάτων με πολυμερική μήτρα το ομοπολυμερές PS-OH. Σε αυτή την περίπτωση η κορυφή που αποδίδεται στα CMGs για τα σύνθετα παρατηρείται και για τα δύο σύνθετα σε $2\theta=10,6^\circ$ ($\theta=5,3^\circ$). Από την σχέση του Bragg και πάλι υπολογίζεται η απόσταση μεταξύ των φύλλων των CMGs σε $d=7,9\text{\AA}$. Και σε αυτή την περίπτωση παρουσιάστηκε αύξηση της απόστασης για τα φύλλα των CMGs κατά $1,3\text{\AA}$ και για τις δύο περιπτώσεις. Αξιοσημείωτο είναι να αναφερθεί πως στην περίπτωση των σύνθετων με το ομοπολυμερές, PS προκύπτει η μεγαλύτερη αύξηση της απόστασης ανάμεσα στα γραφιτικά φύλλα γεγονός που αποδίδεται στο είδος του μακρομορίου (θερμοπλαστικό άμορφο) σε σχέση με το PS-b-PI (θερμοπλαστικό ελαστομερές) που εμφανίζει εύκαμπτες συστάδες του PI, στην περίπτωση που τα μοριακά χαρακτηριστικά ($\overline{M}_n$, I) είναι παρόμοια .



Εικόνα 5.70. Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων- X για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα το συμπολυμερές PS-OH σε παράθεση με τα αντίστοιχα ακτινογραφήματα του απλού ομοπολυμερούς και του χημικά τροποποιημένου γραφιτικού πλεγματός (CMGs).

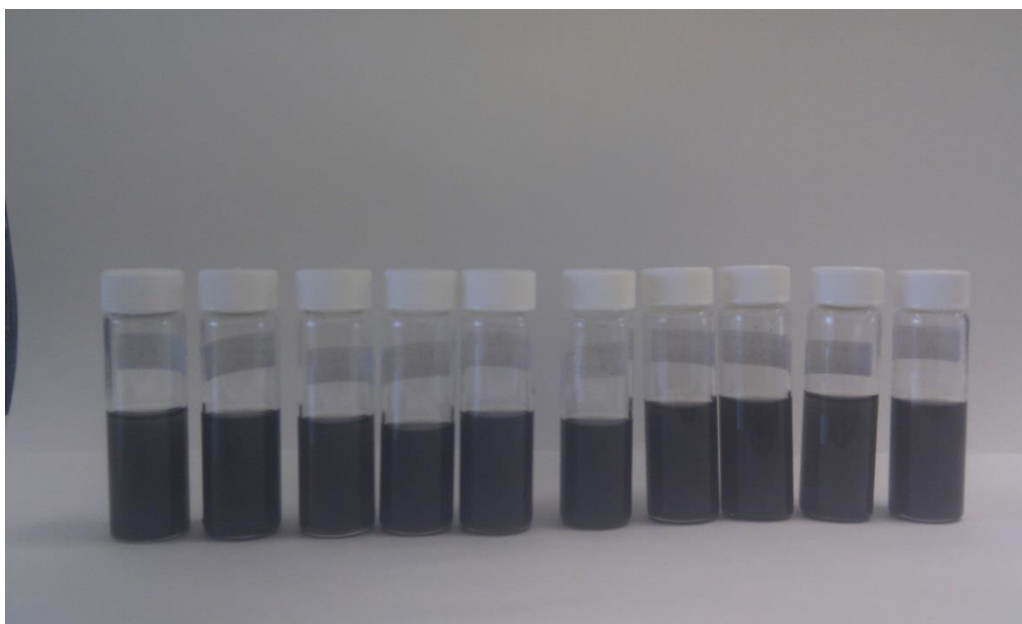
5.8. Οπτική Παρατήρηση Διαλυτότητας

Οι καθαροί μη τροποποιημένοι νανοςωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος παρουσιάζουν πρακτικά μηδενική διαλυτότητα σε όλους τους διαλύτες και ιδιαίτερα τους οργανικούς, που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση και τη διάλυση των πολυμερών της παρούσας εργασίας. Το μόνο που επιτυγχάνεται είναι η εμφάνιση ενός αιωρήματος μετά από πολύωρη κατεργασία με υπερήχους η οποία χάνεται με την πάυση των υπερήχων (Εικόνα 5.71).



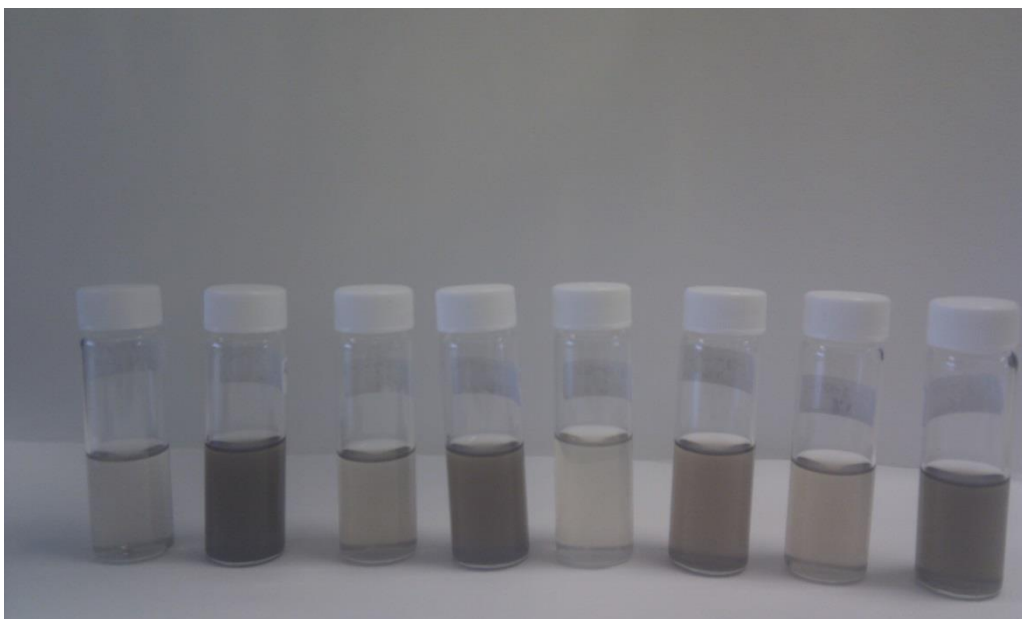
Εικόνα 5.71. Εικόνα CMGs (αριστερά) και MWCNTs (δεξιά) μετά από προσπάθεια διασποράς τους σε τολουόλιο.

Ο πιο γρήγορος τρόπος για ποιοτική εκτίμηση της επιτυχούς παρασκευής των σύνθετων πολυμερών εμβολιασμένων σε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος είναι η προσπάθεια διάλυσης των δειγμάτων σε διαλύτες καλούς για τα εμβολιασμένα πολυμερή. Μετά τη διάλυση των δειγμάτων, ακόμα και χωρίς τη χρήση λουτρού υπερήχων, γίνεται αντιληπτό ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν συνδεθεί χημικά με το πολυμερές λόγω της διαλυτότητας που παρουσιάζουν στους διαλύτες, με το διάλυμα να εμφανίζει ένα χαρακτηριστικό μαύρο χρώμα. Το εντυπωσιακό είναι πως το διάλυμα παραμένει σκούρο για πολλές ημέρες ή εβδομάδες, ένδειξη της επιτυχούς παρασκευής των συνθέτων (Εικόνα 5.72).



Εικόνα 5.72. Εικόνα δειγμάτων του τύπου πολυμερές-*g*-MWCNTs διαλυμένων σε τολουόλιο. Παρατηρείται η αιώρηση των νανοσωλήνων για μεγάλο διάστημα μετά τη διάλυση των δειγμάτων (από αριστερά προς τα δεξιά MWCNTs-*g*-PS-*g*-MWCNTs 1 / MWCNTs-*g*-PS-*g*-MWCNTs 2 / PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 1-1% / PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 1-3% / PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 2-1% / PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 2-3% / PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 3-1% / PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 3-3% / PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 4-1% / PS-*b*-PI-*g*-MWCNTs 4-3%).

Στην περίπτωση των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου (CMGs) το φαινόμενο είναι σε γενικές γραμμές το ίδιο. Λόγω όμως των καρβόξυλο ομάδων των CMGs αυτά παρουσιάζουν διαλυτότητα στο νερό ή μερική διαλυτότητα σε ορισμένους πολικούς οργανικούς διαλύτες. Επομένως η καλύτερη ένδειξη επιτυχούς σύνθεσης των δειγμάτων είναι η προσπάθεια διάλυσής τους σε διαλύτες οι οποίοι δεν διαλύουν τα πρόδρομα CMGs, όπως το τολουόλιο (Εικόνα 5.71). Και σε αυτή την περίπτωση το αποτέλεσμα ήταν ικανοποιητικό έως εντυπωσιακό σε ορισμένα δείγματα με την διάλυση να επιτυγχάνεται άμεσα και η αιώρηση των CMGs, που τώρα πια είναι συνδεδεμένα στα εκάστοτε πολυμερή, να είναι άμεση και να διατηρείται και σε αυτή την περίπτωση για πολύ μεγάλη χρονική διάρκεια (Εικόνα 5.73).



Εικόνα 5.73. Εικόνα δειγμάτων του τύπου πολυμερές-*g*-CMGs διαλυμένων σε τολουόλιο. Παρατηρείται η αιώρηση των CMGs για μεγάλο διάστημα μετά τη διάλυση των δειγμάτων (από αριστερά προς τα δεξιά PS-*b*-PI-*g*-CMGs 1-1% / PS-*b*-PI-*g*-CMGs 1-3% / PS-*b*-PI-*g*-CMGs 2-1% / PS-*b*-PI-*g*-CMGs 2-3% / PS-*g*-CMGs 1% / PS- *g*-CMGs 3% / PI-*g*-CMGs 1% / PI-*g*-CMGs 3%).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Συμπεράσματα

Με βάση την παραπάνω εκτεταμένη ανάλυση των αποτελεσμάτων τόσο κατά την συνθετική πορεία όσο και κατά τον μοριακό χαρακτηρισμό, μελέτη της επιτυχούς δομής, της θερμικής σταθερότητας και της μορφολογίας των συνθέτων προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

1. Για την κατηγορία σύνθετων του τύπου MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs η σύνθεση της πρόδρομης πολυμερικής μήτρας δεν ήταν 100% της μορφής Li-PS-Li με αποτέλεσμα τα τελικά σύνθετα να αποτελούνται από μίγμα PS-g-MWCNTs και MWCNTs-g-PS-g-MWCNTs. Παρ' όλα αυτά παρουσιάστηκε αύξηση της θερμικής σταθερότητας των σύνθετων με αύξηση της θερμοκρασίας αποσύνθεσης κατά 11-11,5°C.
2. Για την κατηγορία σύνθετων του τύπου PS-b-PI-g-MWCNTs η σύνθεση της πρόδρομης πολυμερικής μήτρας σε όλες τις περιπτώσεις κρίθηκε επιτυχής, με τα μοριακά χαρακτηριστικά να προσδιορίζονται (μέσο μοριακό βάρος και κατανομή μοριακών βαρών) μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών. Παράλληλα η επί της εκατό σύσταση των δύο φάσεων, PS και PI, καθώς και η επιτυχής σύνθεση επιβεβαιώνονται και από φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου. Από τη φασματοσκοπία Raman δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί η διαφορά στο λόγο των εντάσεων των D και G κορυφών των νανοσωλήνων άνθρακα λόγω συμβολής στην ίδια περιοχή από το βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων του πολυστυρενίου. Τα αποτελέσματα της μελέτης της θερμικής σταθερότητας των δειγμάτων επιδεικνύουν αύξηση από 11 έως και 35°C. Από την ανάλυση της θερμικής μελέτης προκύπτει ότι μεγαλύτερη αύξηση της θερμικής σταθερότητας παρουσιάζει το δείγμα πολυμερικής μήτρα PS-b-PI με συνολικό $\overline{M}_n = 42000 \text{ g/mol}$ και αναλογία συστάδων (PS/PI) 50/50% κ.β. και ποσοστό 1% κ.β. σε MWCNTs. Παράλληλα το ίδιο δείγμα με 3% κ.β. MWCNTs παρουσίασε την τρίτη μεγαλύτερη αύξηση της θερμικής σταθερότητας κάτι που καθιστά την πολυμερική μήτρα με αυτά τα χαρακτηριστικά την καλύτερη για σύνθετα αυτού του τύπου. Πολύ καλά αποτελέσματα επέδειξε και το δείγμα με συνολικό $\overline{M}_n = 40000 \text{ g/mol}$ και αναλογία συστάδων (PS/PI) 75/25% κ.β. Η συμπεριφορά αυτή υποδεικνύει πως σε τέτοιου τύπου σύνθετα το μοριακό βάρος της πολυμερικής μήτρας παίζει κρίσιμο ρόλο και δεν πρέπει να είναι μεγάλο αφού στα δείγματα με πολυμερική μήτρα $\sim \overline{M}_n = 70000 \text{ g/mol}$ υπήρξε αύξηση της θερμικής

τους σταθερότητας αλλά σημαντικά μικρότερη από τα αντίστοιχα με $\sim \overline{M}_n = 40000$ g/mol.

3. Από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης επιβεβαιώθηκε το γεγονός του εμβολιασμού αφού όπου οι νανοσωλήνες άνθρακα εξέρχονταν από το πολυμερικό υμένιο παρατηρήθηκε στην επιφάνειά τους συγκέντρωση πολυμερούς σε διάφορα σημεία των νανοσωλήνων άνθρακα. Επιπλέον διαπιστώθηκε πως οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν εμποδισαν τον μικροφασικό διαχωρισμό της μήτρας. Παράλληλα παρατηρήθηκε υψηλή διαλυτότητα των νανοσωλήνων άνθρακα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες, χωρίς την ανάγκη χρήσης λουτρού υπερήχων.
4. Στην περίπτωση των σύνθετων του τύπου PS-b-PI-g-CMGs, η σύνθεση της πρόδρομης πολυμερικής μήτρας σε όλες τις περιπτώσεις κρίθηκε επιτυχής, με τα μοριακά χαρακτηριστικά να επιβεβαιώνονται από τη χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών και την επί της εκατό σύσταση των δύο φάσεων, PS και PI, καθώς και η επιτυχής σύνθεση και ο τερματισμός με -OH ομάδα να επιβεβαιώνονται από φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου. Παράλληλα η ύπαρξη των υδρόξυλο άκρων επιβεβαιώθηκε και μέσω φασματοσκοπίας υπερύθρου. Μέσω της ίδιας τεχνικής επιβεβαιώθηκε και η μετατροπή των εποξειδικών ομάδων στην επιφάνεια των CMGs σε καρβόξυλο ομάδες. Από τη φασματοσκοπία Raman δεν ήταν δυνατό να υπολογιστεί η διαφορά στο λόγο των εντάσεων των D και G κορυφών των χημικά τροποποιημένων οξειδίων γραφενίων λόγω συμβολής στην ίδια περιοχή από το βενζολικό δακτύλιο των δομικών μονάδων του πολυστυρενίου. Σε αυτή τη σειρά δειγμάτων μεγαλύτερη αύξηση στη θερμική σταθερότητα εμφανίστηκε για τα δείγματα της σειράς 2, PS-b-PI-g-CMGs 2 $\overline{M}_n = 40500$ g/mol και αναλογία συστάδων PS/PI ~75/25 κ.β., με αύξηση της τάξης των 20°C.
5. Από τις εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης η παρατήρηση με την τεχνική drop-casting ήταν εξαιρετικά δύσκολη οπότε προτιμήθηκε η κλασική τεχνική παρασκευής λεπτών υμενίων μέσω μικροτόμισης. Σε αυτή την περίπτωση παρατηρήθηκε τάση των φύλλων των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου να ακολουθούν την δομή του πολυμερούς, ιδιαίτερα στην περίπτωση των εναλλασσόμενων φύλλων.
6. Για την κατηγορία των σύνθετων με πολυμερική μήτρα τα ομοπολυμερή PS και PI, με πληρωτικό υλικό CMGs, σε όλες τις περιπτώσεις η επιτυχής σύνθεση της μήτρας επιβεβαιώθηκε μέσω χρωματογραφίας αποκλεισμού μεγεθών, φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού πρωτονίου καθώς και φασματοσκοπία υπερύθρου. Μικρή αύξηση της θερμικής σταθερότητας παρατηρήθηκε μόνο στην περίπτωση των δειγμάτων με μήτρα το ομοπολυμερές του πολυστυρενίου.

7. Οι μετρήσεις περίθλασης ακτίνων-X στα δείγματα με τα χημικά τροποποιημένα γραφένια έδειξαν πως η απόσταση των γραφιτικών φύλων αυξήθηκε λόγω μεγάλης εισχώρησης του πολυμερούς μεταξύ αυτών. Μεγαλύτερη αύξηση παρατηρήθηκε για τα σύνθετα με πολυμερική μήτρα πολυστυρενίου γεγονός που αποδίδεται στο είδος του μακρομορίου (θερμοπλαστικό άμορφο) σε σχέση με το PS-b-PI (θερμοπλαστικό ελαστομερές) που εμφανίζει εύκαμπτες συστάδες του PI.
8. Τέλος σε όλες τις περιπτώσεις και κατηγορίες δειγμάτων επιτεύχθηκε η μεγάλη αύξηση της διαλυτότητας των νανοδομών άνθρακα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες. Η διαλυτότητα αυτή επιτυγχάνεται εύκολα, απλή διάλυση στο διαλύτη, και η αιώρηση των νανοδομών άνθρακα διατηρείται για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα.

Περίληψη

Τα σύνθετα πολυμερούς νανοδομών άνθρακα γενικά κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες τα μίγματα στα οποία η πολυμερική μήτρα και οι νανοδομές άνθρακα δεν συνδέονται χημικά και στα σύνθετα όπου υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ πολυμερικής μήτρας και νανοδομών άνθρακα. Αυτού του τύπου τα σύνθετα παρασκευάζονται μέσω των μεθόδων “Εμβολιασμού Προς” και του “Εμβολιασμού Από”. Στην πρώτη περίπτωση, το πολυμερές συντίθεται με καθιερωμένες τεχνικές πολυμερισμού (ανιοντικός, κατιοντικός, ριζικός κ.α.) και έπειτα το “ζωντανό” πολυμερές αντιδρά με τις νανοδομές άνθρακα προς σχηματισμό χημικού δεσμού, ενώ στην δεύτερη η διαδικασία πολυμερισμού ξεκινά από τις νανοδομές άνθρακα κατόπιν κατάλληλης επεξεργασίας με αποτέλεσμα να προκύπτει πολυμερές χωρίς έλεγχο στο μοριακό βάρος ή την κατανομή μοριακών βαρών του τελικού σύνθετου.

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η παρασκευή σύνθετων πολυμερών με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος καθώς και με χημικά τροποποιημένα οξείδια του γραφενίου συνδεδεμένων με χημικό δεσμό. Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος ήταν βιομηχανικής κλίμακας παραγωγής της εταιρίας Arkema, ενώ το χημικά τροποποιημένο οξείδιο του γραφενίου εργαστηριακής σύνθεσης. Στην περίπτωση των συνθέτων με νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος την πολυμερική μήτρα αποτέλεσαν συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI σε διάφορα μοριακά βάρη και αναλογίες συστάδων PS/PI, ενώ στην περίπτωση των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου συμπολυμερή του τύπου PS-b-PI-OH σε διαφορετικές αναλογίες συστάδων PS/PI και ομοπολυμερή PS-OH και PI-OH. Σε όλες τις περιπτώσεις προστέθηκαν νανοδομές άνθρακα σε δύο αναλογίες (1% και 3% κ.β.). Στην περίπτωση των νανοσωλήνων άνθρακα η σύνθεση των πολυμερικών μητρών πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής του ανιοντικού πολυμερισμού, με αποτέλεσμα συμπολυμερή με καλά καθορισμένα μοριακά χαρακτηριστικά, και εμβολιασμός στην επιφάνεια των νανοσωλήνων άνθρακα μέσω του δραστικού άκρου με λίθιο. Στην περίπτωση των συνθέτων με χημικά τροποποιημένα οξείδια του γραφενίου, τα πολυμερή συντέθηκαν μέσω ανιοντικού πολυμερισμού και μέσω κατάλληλης τεχνικής τροποποίησης τερματίστηκαν με υδρόξυλο άκρα. Ο εμβολιασμός πραγματοποιήθηκε μέσω αντίδρασης εστεροποίησης με τις καρβόξυλο ομάδες της επιφάνειας των χημικά τροποποιημένων γραφενίων.

Τα σύνθετα υλικά χαρακτηρίστηκαν με Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC), Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού Πρωτονίου ($^1\text{H-NMR}$), Φασματοσκοπία IR (IR) για τον προσδιορισμό των μέσων μοριακών βαρών, της κατανομής μοριακών βαρών και της μοριακής ακεραιότητας των πολυμερικών μητρών. Ακόμη χρησιμοποιήθηκαν Φασματοσκοπία Raman (Raman), Θερμική Σταθμική Ανάλυση (TGA),

για τον προσδιορισμό της μεταβολής της θερμικής σταθερότητας και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) με σκοπό να προσδιοριστούν η ενσωμάτωση και η διασπορά των CNTs στα σύνθετα. Τέλος η μεταβολή της απόστασης μεταξύ των φύλλων των χημικά τροποποιημένων οξειδίων του γραφενίου πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής Περίθλασης Ακτίνων-X (XRD).

Abstract

The polymer – carbon nanoforms (CNFs) composites generally are separated in two categories the *blends* in which the polymeric matrix and the CNFs filler are not bonded chemically and the *composites* where there is a chemical bond between polymeric matrix and CNFs filler. These chemically bonded composites are synthesized via the “grafting to” and the “grafting from” methods. In the former, the polymer is synthesized with standard polymerization techniques (anionic, cationic, atom transfer radical polymerization etc.) and then the “living” polymer reacts with the CNTs to form chemical bond, whereas in the later the polymerization procedure starts from the CNTs after proper treatment resulting in a polymer with no controlled final molecular weight or polydispersity index.

In this work, we have studied the synthesis of polymer-MWCNTs and polymer-CMGs (chemically modified graphene oxide) composites chemically bonded via the “grafting to” method in order to have better control of the polymer matrix molecular characteristics. The MWCNTs used are industrial scale multi-walled carbon nanotubes from Arkema inc : while the chemically modified graphene oxides were synthesized in the laboratory. In the case of the MWCNTs the polymer matrix consisted by copolymers of the PS-b-PI type in various molecular weights and compositions between PS/PI whereas in the case of the CMGs copolymers of the type PS-b-PI-OH in various compositions between PS/PI and homopolymers PS-OH and PI-OH. In all cases the carbon nanoforms were added in two percentages (1% and 3% w/w). In the first case of the composites with the MWCNTs the polymeric matrices were synthesized via the high vacuum anionic polymerization technique, leading to polymers with very well defined molecular characteristics, and the grafting was performed through the active lithium end of the polymers. In the second case of the composites with the CMGs the polymers were synthesized via high vacuum anionic polymerisation technique and using chemical modification were ended with -OH groups. The grafting was accomplished through esterification reactions with the -COOH groups located on the surface of the chemically modified graphene oxides.

The final materials were characterized via Size Exclusion Chromatography (SEC), Proton Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$), and IR Spectroscopy (IR) to determine the molecular weight, polydispersity index and molecular structure of the polymeric matrix respectively. Raman Spectroscopy (Raman) was used to determine the structure of the carbon nanoforms, Thermogravimetric Analysis (TGA) to determine the thermal stability of the composite materials, Transmission Electron Microscopy (TEM) was also used in order to determine the incorporation and the dispersion of the CNFs in the corresponding polymer

matrices as well as the successful composite formation and X-ray Diffraction (XRD) to determine possible change between the spaces of the consecutive layers of the CMGs.

Βιβλιογραφία

1. Popov, V. N.; *Mat Sci and Engg R* **2004**, 43, 61.
2. Kroto, H.W.; Heath, J. R.; O'Brien, S.C.; Curl, R. F.; Smalley, R.E.; *Nature* **1985**, 318, 162.
3. Iijima, S.; *Nature (London)* **1991**, 354, 56.
4. Iijima, S.; Ichihashi, T.; *Nature (London)* **1993**, 363, 603.
5. Bethune, D.S.; Kiang, C.H.; De Vries, M.S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R. *Nature (London)* **1993**, 363, 605.
6. Baughman, R. H.; Zakhidov, A. A.; De Heer, W. A.; *Science* **2002**, 297.
7. Κατσιγιαννόπουλος, Δ.; ““Εμβολιασμός Προς” και “Εμβολιασμός Από” Ομοπολυμερών και Συμπολυμερών Σε Νανοσωλήνες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος. Σύνθεση – Χαρακτηρισμός – Ιδιότητες”, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης Δ.Π.Μ.Σ. “Χημεία & Τεχνολογία Υλικών”, **2011**, Ιωάννινα.
8. Yacaman, M.J.; Yoshida, M.M.; Rendon, L.; Santiesteban, J.G.; *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 202.
9. Ebbesen, T.W.; Ajayan, P.M.; *Nature (London)* **1992**, 358, 220.
10. Journet, C.; Maser, W.K.; Bernier, P.; Loiseau, A.; Lamy de la Chapelle, M.; Lefrant, S.; Deniard, P.; Lee, R.; Fischer, J.E.; *Nature (London)* **1997**, 388, 756.
11. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee, Y. H.; Kim, S. G.; Rinzler, W. A.; Colbert, D. T.; Scuseria, G.E.; Tomane'k, D.; Fischer, J.E.; Smalley, R.E.; *Science* **1996**, 273, 483.
12. Mamalis, A.G.; Vogtländer, L.O.G.; Markopoulos, A.; *Precision Engineering* **2004**, 28, 16.
13. Li, W.Z.; Xie, S.S.; Qian, L.X.; Chang, B.H.; Zou, B.S.; Zhou, W.Y.; *Science* **1996**, 274, 1701.
14. Xie, S.; Li, W.; Pan, Z.; Chang, B.; Sun, L.; *Mater Sci Eng A* **2000**, 286, 11.
15. Fan, S.; Liang, W.; Dang, H.; Franklin, N.; Tomblor, T.; Chapline, M.; *Phys E: Low Dimensional Syst Nanostructures* **2000**, 8, 179.
16. Tang, Z.K.; Zhang, L.; Wang, N.; Zhang, X.X.; Wen, G.H.; Li, G.D.; *Science* **2001**, 292, 2462.
17. Ago, H.; Obshima, S.; Uchida, K.; Yumura, M.; *J Phys Chem B* **2001**, 105, 10453.
18. Avouris, Ph.; Appenzeller, J.; Martel, R.; Wind, S.; *Proceedings of the IEEE* **2003**, 91, 1772.
19. Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C.; *Nature* **1998**, 393, 49.
20. Wei, B.Q.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 1172.
21. Robertson, D.H.; Brenner, D.W.; Mintmire, J.W.; *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 12592.
22. Treacy, M.M.J.; Ebbesen, T.W.; Gilson, J.M.; *Nature (London)* **1996**, 381, 678.
23. Krishnan, A.; Dujardin, E.; Ebbesen, T.W.; Yianilos, P.N.; Treacy, M.M.J.; *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14013.
24. Wong, E.W.; Sheehan, P.E.; Lieber, C.M.; *Science* **1997**, 277, 1971.
25. Yu, M.F.; Lourie, O.; Dyer, M.J.; Moloni, K.; Kelly, T.F.; Ruoff, R.S.; *Science* **2000**, 287, 637.
26. Yu, M.F.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 5552.
27. Hone, J.; *Applied Physics*, **2001**, 273.
28. Yi, W.; Lu, L.; Zhang, D.L.; Pan, Z.W.; Xie, S.S.; *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 9015.
29. Mizel, A.; Benedict, L.X.; Cohen, M.L.; Louie, S.G.; Zettl, A.; Budraa, N.K.; Beyermann, W.P.; *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 3264.

30. Hone, J.; Batlogg, B.; Benes, Z.; Johnson, A.T.; Fischer, J.E.; *Science* **2000**, 289, 1730.
31. Lasjaunias, J.C.; Biljakovi , K.; Benes, Z.; Fischer, J.E.; Monceau, P.; *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 113409.
32. Hone, J.; Whitney, M.; Piskoti, C.; Zettl, A.; *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 2514.
33. Kim, P.; Shi, L.; Majumdar, A.; McEuen, P.L.; *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 215502.
34. Benedict, L. X.; Louie, S. G.; Cohen, M.L.; *Solid State Comm.* **1996**, 100, 177.
35. Popov N., *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 153408.
36. Hone, J.; Ellwood, I.; Muno, M.; Mizal, A.; Cohen, M.L.; Zettl, A.; Rinzler, A.G.; Smalley, R.E.; *Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80, 1042.
37. Tian, M.; Li, F.; Chen, L.; Mao, Z. *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 1166.
38. Grigorian, L.; Sumanasekera, G.U.; Loper, A.L.; Fang, S.L.; Allen, J.L.; Eklund, P.C; *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 11309.
39. Geim, A. K.; Novoselov, K. S.; *Nature Materials*, **2007** 6, 183.
40. www.nobelprize.org
41. Choi, W.; Lahiri, I.; Seelaboyina, R.; Kang, Y. S.; *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **2010**, 35, 52.
42. He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A.; *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 287, 53.
43. Avouris, Ph.; Dimitrakopoulos, Ch.; *Materials Today*, **2012**, 15, 86
44. Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S.; *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3906
45. Kuilla, T.; Bhadrab, S.; Yaoa, D.; Kimc, N. H.; Bosed, S.; Lee, J. H.; *Progress in Polymer Science*, **2010**, 35, 1350
46. Bai, H.; Li, C.; Shi, G.; *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 1089
47. Lu, X. K.; Yu, M. F.; Huang, H.; Ruoff, R. S.; *Nanotechnology*, **1999**, 10, 269.
48. Lu, X. K.; Huang, H.; Nemchuk, N.; Ruoff, R. S.; *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, 75, 193.
49. Zhang, Y. B.; Small, J. P.; Pontius, Kim, W. V. P.; *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, 86, 3.
50. Lu, X. K.; Yu, M. F.; Huang, H.; Ruoff, R. S.; *Nanotechnology*, **1999**, 10, 269.
51. Somani, P. R.; Somani, S. P.; Umeno, M.; *Chemical Physics Letters*, **2006**, 56, 430.
52. Yu, Q.; Lian, J.; Siriponglert, S.; Li, H.; Chen, Y. P.; Pei, S. S.; *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, 93, 113103.
53. Li, X. S.; Cai, W. W.; An, J. H.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D. X.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S.; *Science*, **2009**, 324, 1312.
54. Obraztsov, A. N.; Zolotukhin, A. A.; Ustinov, A. O.; Volkov, A. P.; Svirko, Y.; Jefimovs, K.; *Diamond Related Mater.*, **2003**, 12, 917.
55. Wang, J. J.; Zhu, M. Y.; Outlaw, R. A.; Zhao, X.; Manos, D. M.; Holoway, B. C.; *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 1265.
56. Wang, J. J.; Zhu, M. Y.; Outlaw, R. A.; Zhao, X.; Manos, D. M.; Holoway, B. C.; *Carbon*, **2004**, 42, 2867.
57. Hiramatsu, M.; Shiji, K.; Amano, H.; Hori, M.; *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 4708.
58. Zhu, M.; Wang, J.; Holloway, B. C.; Outlaw, R. A.; Zhao, X.; Hou, K.; Shutthanandan, V.; Manos, D. M.; *Carbon*, **2007**, 45, 2229.
59. Wang, C.; Yang, S.; Wang, Q.; Wang, Z.; Zhang, J.; *Nanotechnology*, **2008**, 19, 225709.
60. Wu, Z.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Jiang, C.; Cheng, H. ; *Carbon*, **2009**, 47, 493.
61. Rollings, E.; Gweon, G. H.; Zhou, S. Y.; Mun, B. S.; McChesney, J. L.; Hussain, B. S.; Fedorov, A. V.; et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, 67, 2172.
62. Juang, Z.-Y.; Wu, C.-Y.; Lo, C.-W.; Chen, W.-Y.; Huang, C.-F.; Hwang, J.-C.; Chen, F.-R.; et al., *Carbon*, **2009**, 47, 2026.

63. Emtsev, K. V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G. L.; Ley, L.; McChesney, J. L.; et al., *Nature Mater.*, **2009**, 8, 203.
64. Horiuchi, S.; Gotou, T.; Fujiwara, M.; Asaka, T.; Yokosawa, T.; Matsui, Y.; *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 84, 2403.
65. Yuan, G. D.; Zhang, W. J.; Yang, Y.; Tang, Y. B.; Li, Y. Q.; Wang, J.X.; Meng, X. M.; He, Z. B.; et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 467, 361.
66. Choucair, M.; Thordarson, P.; Stride, J. A.; *Nature Nanotechnol.*, **2009**, 4, 30.
67. Choi, W. ; Lahiri, I. ; Seelaboyina, R.; Kang, Y. S.; *Crit. Rev. in Solid State and Mat. Sc.*, **2010**, 35, 52.
68. Brodie, B. C.; *Ann. Chim. Phys.* **1860** , 59 , 466.
69. Staudenmaier, L.; *Ber. Deut. Chem. Ges.* **1898** , 31 , 1481.
70. Hummers, W. S.; Offeman, R. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1958** , 80 , 1339.
71. Paredes, J. I.; Villar-Rodil, S.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D.; *Langmuir*, **2008** , 24 , 10560.
72. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S.; *Carbon*, **2007** , 45 , 1558.
73. Wang, G. X.; Yang, J.; Park, J.; Gou, X. L.; Wang, B.; Liu, H.; Yao, J.; *J. Phys. Chem. C* **2008** , 112, 8192.
74. Si, Y.; Samulski, E. T.; *Nano Lett.* **2008** , 8, 1679.
75. Shin, H.-J.; Kim, K. K.; Benayad , A.; Yoon, S.-M.; Park, H. K.; Jung, I.-S.; Jin, M. H.; Jeong, H.-K.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H.; *Adv. Funct. Mater.* **2009** , 19 , 1987.
76. Dua, V.; Surwade, S. P.; Ammu, S.; Agnihotra, S. R.; Jain, S.; Roberts, K. E.; Park, S.; Ruoff, R. S.; Manohar, S. K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010** , 122 , 2200.
77. Gao, W.; Alemany, L. B.; Ci, L.; Ajayan, P. M. ; *Nat. Chem.*, **2009** , 1 , 403.
78. McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C. ; Abdala, A. A. ; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R. ; Prudhomme, R. K.; Aksay, I. A.; *Chem. Mat.*, **2007** , 19 , 4396.
79. Schniepp, H. C. ; Li, J.-L. ; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera – Alonso, M. ; Adamson, D. H.; Prudhomme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A. ; Aksay, I. A. ; *J. Phys. Chem. B*, **2006** , 110 , 8535.
80. Zhou, M.; Wang, Y. L.; Zhai, Y. M.; Zhai, J. F.; Ren, W.; Wang, F. A.; Dong, S. J.; *Chem. Eur. J.* **2009** , 15 , 6116.
81. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Katsnelson, M.I.; Grigorieva, I.V.; et al., *Nature*, **2005**, 438, 197.
82. Zhang, Y.B.; Tan, Y.W.; Stormer, H.L.; Kim, P.; *Nature*, **2005**, 438, 201.
83. Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin E.; *Carbon*, **2010**, 48, 2127
84. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; et al., *Science*, **2004**, 306, 666.
85. Hernandez, Y.; Nicolosi, V.; Lotya, M.; Blighe, F.M.; Sun, Z.; De, S.; et al., *Nat. Nano*, **2008**, 3, 563.
86. Blake, P.; Brimicombe, P.D.; Nair, R.R.; Booth, T.J.; Jiang, D.; Schedin, F.; et al., *Nano Letters*, **2008**, 8, 1704.
87. Wang, X.; Zhi, L.; Mullen, K.; *Nano Letters*, **2008**, 8, 323.
88. Chen, J.H.; Ishigami, M.; Jang, C.; Hines, D.R.; Fuhrer, M.S.; Williams, E.D.; *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 3623.
89. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J.W.; Hone, J.; *Science*, **2008**, 321, 385.
90. Gomez-Navarro, C.; Burghard, M.; Kern, K.; *Nano Letters*, **2008**, 8, 2045.
91. Cai, D.; Yusoh, K.; Song, M.; *Nanotechnology*, **2009**, 20, 085712.

92. Ansari, S.; Giannelis, E.P.; *J. Polym. Sci. Pt B – Polym. Phys.*, **2009**, 47, 888.
93. Yang, Y.G.; Chen, C.M.; Wen, Y.F.; Yang, Q.H.; Wang, M.Z.; *New Carbon Mater.*, **2008**, 23, 193.
94. Viswanathan, G.; Chakrapani, N.; Yang, H.; Wei, B.; Chung, H.; Cho, K.; Ryu, C.Y.; Ajayan, P.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9258; Priftis, D.; Sakellariou, G.; Baskaran, D.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N.; *Soft Mater*, **2009**, 5, 4972; Baskaran, D.; Sakellariou, G.; Mays, J.W.; Bratcher, M.S.; *J Nanosci Nanotechnol.*, **2007**, 7, 1560; Sakellariou, G.; Priftis, D.; Baskaran, D.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 677.
95. Homenick, C.M.; Lawson, G.; Adronov, A.; *Polymer Reviews* **2007**, 47, 265.
96. Liu, C.I.; Huang, H.M.; Chang, C.Y.; Tsai, H.C.; Hsu, C.H.; Tsiang, R.C.C.; *Macromolecules* **2004**, 37, 283.
97. Mountrichas, G.; Pispas, S.; Tagmatarchis, N.; *Materials Science and Engineering B* **2008**, 152, 40.
98. Tsubokawa, N.; *Polymer Journal* **2005**, 37, 637.
99. Mountrichas, G.; Pispas, S.; Tagmatarchis, N.; *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 7595.
100. Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.B.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; et al., *Nature*, **2006**, 442, 282.
101. Kim, H.; Macosko, Ch. W.; *Polymer*, **2009**, 50, 3797.
102. Yang, Y.F.; Wang, J.; Zhang, J.; Liu, J.C.; Yang, X.L.; Zhao, H.Y.; *Langmuir*, **2009**, 25, 11808.
103. Potts, J. R.; Dreyer, D. R.; Bielawski, Ch. W.; Ruoff, R. S.; *Polymer*, **2011**, 52, 5.
104. Ren, L.; Huang, S.; Zhang, Ch.; Wang, R.; Tjiu, W. W.; Liu, T.; *J. Nanopart. Res.*, **2012**, 14, 940.
105. Steenackers, M.; Gigler, A. M.; Zhang, N.; Deubel, F.; Seifert, M.; Hess, L. H.; Haley, C.; Lim, Y. X.; Loh, K. P.; Garrido, J. A.; Jordan, R.; Stutzmann, M.; Sharp, I. D.; *J. of Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10490.
106. Zhang, B.; Liu, G.; Chen, Y.; Zeng, L.-J.; Zhu, Ch.-X.; Neoh, K.-G.; Wang, Ch.; Kang, E.-T.; *Chem. Eur. J.*; **2011**, 17, 13646.
107. Liu, Y.-T.; Yang J.-M.; Xie, X.-M.; Ye, X.-Y.; *Materials Chemistry and Physics*, **2011**, 130, 794.
108. Salavagione, H. J.; Gomez, M. A.; Martinez, G.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 6331.
109. Wu, C.S.; *Handbook of Size Exclusion Chromatography – Chromatographic Science Series 69*, Marcel Dekker Inc., **1995**.
110. Παναγιώτου Κ.; *Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών 2^η Έκδοση*, Εκδ. Πήγασος, Θεσσαλονίκη **2000**, σελ.255-258.
111. Pecsok, R. L.; Shields, L. D.; Cairns, T.; McWilliam, I. G.; *Modern Methods of Chemical Analysis*, 2nd Ed., John Wiley & Sons; Ελληνική Έκδοση : Εκδόσεις Γ. Α. Πνευματικός, Αθήνα **1980**, σελ.191-254.
112. Χατζηλιάδης, Ν.; *Εργαστήριο φασματοσκοπικών και φυσικοχημικών τεχνικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ στη Βιοανόργανη Χημεία, Ιωάννινα 1999*, σελ.23-41.
113. Lyon, L.A; Keating, C.D.; Fox, A.P.; Baker, B.E.; He, L.; Nicewarner, S.R.; Mulvaney, S.P.; Natan, M.J.; *Anal. Chem.* **1998**, 70, 341R.
114. Χατζηλιάδης Ν., *Φασματοχημικές, Φασματοσκοπικές και Βιοχημικές Μέθοδοι*, Ιωάννινα **1999**.
115. Ράγγου Σ. “Σύνθεση, μοριακός και μορφολογικός χαρακτηρισμός μη γραμμικών τριπολυμερών μεγάλων μοριακών βαρών (μικτόκλωνα – δένδριμερή)”, Διδακτορική Διατριβή, **2009**, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

116. Lobo, H.; Bonilla, J.V.; *Handbook of Plastics Analysis*, Marcel Dekker Inc., CRC Press; **2003**.
117. Murasawa, N.; Koseki, H.; Li, X.-R.; Iwata, Y.; Sakamoto, T.; *Int. J. of Energy Eng.*, **2012**, *5*, 242
118. Linda C. Sawyer and David T. Grubb, *Polymer Microscopy*, 2nd edition, **1996**, Chapman & Hall.
119. Calister, W. D. Jr; *Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών*, μετάφραση Γαλιώτης Κ., **2004**, εκδ. Τζιόλα.
120. Zhou, W.; Apkarian, R. P.; Wang, Z. L.; Joy, D.; *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*, **2006**, chapter 1, Springer Science & Business Media.
121. Cullity, B.D.; *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc., **1956**, Reading, Massachusetts
122. Αναγνωστόπουλος, Δ.; Γουρνής, Δ.; Καρακασίδης, Μ.Α.; Παπαγιάννης, Δ.; *Εργαστήριο Υλικών Ι*, **2007**, Ιωάννινα.
123. Στρατής, Ι.Α.; Θεμελής, Δ.Γ.; Ζαχαριάδης Γ.Α.; Ανθεμίδης Α.Ν.; Οικονόμου Α.Σ.; *Ενόργανη Χημική Ανάλυση ΙΙ*, **2004**, Θεσσαλονίκη
124. Granda, G.; Bernardo, M.; *Encyclopedia of Analytical Science*, **2005**, 390-398.
125. Ορφανίδου, Θ.; “Σύνθετα τροποποιημένου Οξειδίου του Γραφένιου με Ομοπολυπεπτίδια και Συμπολυπεπτίδια”, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης Δ.Π.Μ.Σ. “Χημεία & Τεχνολογία Υλικών”, **2012**, Ιωάννινα
126. Szwarc, M.; *Nature* **1956**, 178, 1168
127. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Iatrou, H.; *Chem Reviews* **2001**, 101, 3747
128. Rempp, P.; Franta, E.; Hertz, J. E.; *Adv Polym Sci* **1988**, 86, 145
129. Morton, M.; *Anionic Polymerization: Principles and Practice*; Academic Press, New York, **1983**
130. Webster, O. W.; *Science* **1991**, 251, 887
131. Grubbs, R. H.; Tumas, W.; *Science* **1989**, 243, 907
132. Kennedy, J. P.; Ivan, B. *Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*; Hanser Publishers, Munich **1992**
133. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R.; *J Am Chem Soc* **1956**, 78, 2656
134. Bywater, S.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed.; Kroschwitz, J. I., Ed.; Wiley Interscience, New York **1985**, Vol.2, p.1.
135. Hsieh, H. L.; Quirk, R. P.; *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; Marcel Dekker Inc, **1996**
136. Young, R. N.; Quirk, R. P.; Fetters, L. J.; *Adv Polym Sci* **1984**, 56, 1
137. Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N.; *Adv Polym Sci* **1998**, 135, 1
138. Morton, M.; Fetters, L. J.; *Rubber Chem Technol* **1975**, 48, 359
139. Ziegler, K.; Jacov, L.; Wollthan, H.; Wenz, A.; *Ann Chem* **1934**, 511, 64
140. Mays, J. W.; Hadjichristidis, N.; *Polym Bull* **1989**, 22, 471
141. Conlon, D. A.; Crivello, J. V.; Lee, J. L.; O’ Brien, M. J.; *Macromolecules* **1989**, 22, 509
142. Konigsberg, I.; Jagur-Grodzinski, J.; *J Polym Sci Polym Chem Ed* **1983**, 21, 2535
143. Okay, O.; Funke, W.; *Macromolecules* **1990**, 23, 2623
144. Fetters, L.J.; Morton, M.; *Macromolecules* **1969**, 2, 453
145. Elgert, K. F.; Ritter, W.; *Makromol Chem* **1976**, 177, 2021
146. Zhongde, X.; Mays, J. W.; Xuexin, N.; Hadjichristidis, N.; Schilling, F. C.; Bair, H. E.; Pearson, D. S.; Fetters, L. J.; *Macromolecules* **1985**, 18, 2560
147. Blondin, D.; Regis, J.; Prud’homme, J.; *Macromolecules* **1974**, 7, 187

148. Suzuki, T.; Tsuji, Y.; Tagekami, Y.; Harwood, H. J.; *Macromolecules* **1979**, 12, 234
149. Zhong, X. F.; Francois, B.; *Makromol Chem* **1990**, 191, 2743
150. Hatada, K.; Kitayama, T.; Ute, K.; *Prog Polym Sci* **1988**, 13, 189
151. Yuki, H.; Hatada, K.; *Adv Polym Sci* **1979**, 31, 1
152. Allen, R. D.; Long, T. E.; McGrath, J. E.; *Polym Bull* **1986**, 15, 127
153. Varshney, S. K.; Jacobs, C.; Hautekeer, J. P.; Bayard, P.; Jerome, R.; Fayt, R.; Teyssie, P.; *Macromolecules* **1991**, 24, 4997
154. Ozaki, H.; Hirao, A.; Nakahama, S.; *Macromolecules* **1992**, 25, 1391.
155. Luxton, A. R.; Quig, A.; Delxaux, M. J.; Fetters, L. J.; *Polymer* **1978**, 19, 1320
156. Muller, M.; Lenz, R. W.; *Makromol Chem* **1989**, 190, 1153
157. Soum, A. H.; Tien, C.-F.; Hogen-Esch, T. A.; D'Accorso, N. B.; Fontanille, M.; *Makromol Chem Rapid Commun* **1983**, 4, 243
158. Fisch, D.; Khan, I. M.; Smid, J.; *Makromol Chem Macromol Symp* **1990**, 32, 241
159. Inoue, S.; Aida, T. G.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Suppl Vol.; Kroschwitz, J. I., Ed.; Wiley: New York **1990**, p. 412
160. Kricheldorf, H. R.; Berl, M.; Scharnagl, N.; *Macromolecules* **1988**, 21, 286
161. Dubois, P.; Jerome, R.; Teyssie, P.; *Makromol Chem Macromol Symp.*, **1991**, 42/43, 103.
162. Hsieh, H. L.; *J Polym Sci A-3* **1965**, 153, 163
163. Selman, C. M.; Hsieh, H. L.; *Polym Lett* **1971**, 9, 219
164. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pispas, S.; Pitsikalis, M.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2000**, 38, 3211.
165. Uhrig, D.; Mays, J., W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 6179.
166. Αυγερόπουλος Α. “Μακρομοριακή αρχιτεκτονική: πρότυπα συμπολυμερή στυρενίου (A) / ισοπρενίου (B) του τύπου (AB)_n=1,2,3A και (AB)₃A(BA)₃: σύνθεση, χαρακτηρισμός, μορφολογία” ‘Διδακτορική Διατριβή’, Πανεπιστήμιο Αθηνών **1997**
167. Hong K, Park S., *Journal of Applied Polymer Science*, **2000**, 78, 894.
168. Διαμαντή, Ε.; Νέα υβριδικά υλικά με βάση το Γραφένιο”, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης Δ.Π.Μ.Σ. “Χημεία & Τεχνολογία Υλικών”, **2011**, Ιωάννινα.
169. Uhrig, D.; Mays, J. W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2005**, 43, 6179.
170. Gido, S.P.; Lee, C.; Polchan, D.J.; Pispas, S.; Mays, J.M.; Hadjichristidis N.; *Macromolecules*, **1996**, 29, 7022.
171. Neises, B.; Steglich, W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 522.
172. Wu, Ch.-S.; *Handbook of Size Exclusion Chromatography and Related Techniques*, second edition, Taylor & Francis, **2005**, New York.
173. Zdrojek, M.; Gebicki, W.; Jastrzebski, C.; Melin, T.; Huczko, A.; *Sol. St. Phenom.*, **2004**, 99, 265
174. Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; *Nano Lett.*, Vol. **2008**, 8, 36
175. Rodriguez-Gonzalez, Cl.; Kharissova, Ox. V.; Martinez-Hernandez, A. L.; et al.; **2013**, 8, 127
176. Cui, L.; Yu, J.; Yu, X.; Lv, Y.; Li, G.; Zhou, Sh.; *Polymer Journal*. **2012**, 1.
177. Lu, N.; Li, Z.; Yang, J.; *Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, 115, 11991.

Βιογραφικό

Προσωπικές Πληροφορίες

- Ημερομηνία Γέννησης: 10/09/1981
- Τόπος Γέννησης: Βέροια, Ημαθία, Ελλάδα
- Υπηκοότητα: Ελληνική
- Οικογενειακή Κατάσταση: Ελεύθερος
- Φύλλο: Άρρεν

Τρέχουσα Κατάσταση

- Υποψήφιος Διδάκτορας (Απρίλιος 2009-Σήμερα) στο Τμήμα Επιστήμης Υλικών (Τ.Μ.Ε.Υ.) – Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (Π.Ι.), Ελλάδα
- Τίτλος Διδακτορικής Διατριβής “Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Προχωρημένων Νανοδομών Άνθρακα με Πολυμερή”
- Επιβλέπων: Ν. Ζαφειρόπουλος, Επίκουρος Καθηγητής Τ.Μ.Ε.Υ. Π.Ι. και Α. Αυγερόπουλος Αναπληρωτής Καθηγητής Τ.Μ.Ε.Υ. Π.Ι.

Εκπαίδευση

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης (Νοέμβριος 2008 – Απρίλιος 2011)

- Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών “Χημεία και Τεχνολογία Υλικών” Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών και Χημείας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, Ελλάδα (2-έτη)
- Άριστα (8.70/10)
- Τίτλος: “Έμβολιασμός Προς’ και Έμβολιασμός Από’ Ομοπολυμερών και Συμπολυμερών Σε Νανοδομημένες Άνθρακα Πολλαπλού Τοιχώματος. Σύνθεση – Χαρακτηρισμός – Ιδιότητες”
- Επιβλέπων: Α. Αυγερόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής Τ.Μ.Ε.Υ. Π.Ι.

Πτυχίο (Οκτώβριος 2001 - Νοέμβριος 2008)

- Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων (5-έτη σπουδών)

- Πολύ Καλά (7.48/10)
- Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας “Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Σύνθετων Υλικών Αποτελούμενων από Αγωγίμη Μήτρα Πολυ(θειοφενίου)”, υπό την Επίβλεψη του Αναπληρωτή Καθηγητή του Τ.Μ.Ε.Υ. Π.Ι., Α. Αυγερόπουλου

Εργαστηριακή Εμπειρία

- 2007 – Σήμερα Ενεργό μέλος του Εργαστηρίου Πολυμερικών Υλικών Τ.Μ.Ε.Υ. Π.Ι.
- Κύριος χειριστής, εκπαιδευτής και συντηρητής 3 χρωματογράφων αποκλεισμού μεγεθών (SEC/GPC), PL-GPC-50 (Polymer Laboratories – Agilent), HT-PL-GPC-120 (Polymer Laboratories – Agilent)
- Κύριος χειριστής, εκπαιδευτής και συντηρητής διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης (DSC/TA-Q20)
- Τεχνική υαλουργίας για κατασκευή γυάλινων αντιδραστήρων

Γνώσεις

Χαρακτηρισμός Υλικών

- Χρωματογραφία Αποκλεισμού Μεγεθών (SEC/GPC)
- Διαφορική θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)
- Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)
- Δυναμική Μηχανική Ανάλυση (DMA)
- Φασματοσκοπία Υπερύθρου (IR)
- Φασματοσκοπία Υπεριώδους (UV)
- Φασματοσκοπία Raman (Raman)
- Θερμική Σταθμική Ανάλυση (TGA)
- Οσμομετρία Μεμβράνης / Τάσης Ατμών (MO/VPO)
- Στατική Σκέδαση Φωτός (SLS)
- Δυναμική σκέδαση Φωτός (DLS)

Γλώσσες

- Ελληνική (Μητρική Γλώσσα)
- Αγγλικά (Άπταιστα)
- Γαλλικά (Βασική Γνώση)

- Ιταλικά (Καλή Γνώση)

Υπολογιστές (Άριστη Γνώση)

- Microsoft Windows
- Microsoft Office (Word, Excel, Power Point)
- Programming Languages (Basic, Fortran, Pascal, T. Pascal, V. Basic , C, C⁺⁺)
- Drawing Software (AUTOCAD, CAD, CorelDraw)
- Charts Editing (Microcal Origin)

Συμμετοχή σε Ερευνητικά Προγράμματα

- Ερευνητής (01/3/2010 – 31/07/2011) σε Πρόγραμμα Χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση με προϋπολογισμό για την Ελληνική πλευρά: 340.200 € (17 partners, total budget required from the European Union.: 5.524.450 €, General P.I.: J. Barriga - PhD, TEKNIKER, Vittoria, Spain and duration 1/11/2008-31/10/2012), τίτλος: “Carbon Nanotube Confinement Strategies to Develop Novel Polymer Matrix Composites” με ακρωνύμιο “POCO”, και επιστημονικό υπεύθυνο για την Ελληνική πλευρά: τον Ανπληρωτή Καθηγητή Α. Αυγερόπουλο
- Ερευνητής (01/10/2011 – 31/12/2011 σε Πρόγραμμα Χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή Ένωση με κωδικό: FP7-NMP-2009-SMALL-3 και αριθμό πρότασης: CP-FP 245565-2 LAMAND (36 months, 1/7/2010-30/6/2013), τίτλος: “Large Area Molecularly Assembled Nanopatterns for Devices” και ακρωνύμιο: “LAMAND”, με προϋπολογισμό για την Ελληνική πλευρά: 333.519 € (9 partners, total budget requested from the European Union: 3.963.000 €) και επιστημονικό υπεύθυνο για την Ελληνική πλευρά: τον Ανπληρωτή Καθηγητή Α. Αυγερόπουλο

Δημοσιεύσεις σε Επιστημονικά Περιοδικά

- “Synthesis and Molecular Characterization of Polythiophene Block Co-, Ter-Polymers and Four-Arm Star Homopolymer” E. Grana, D. Katsigiannopoulos, A. Avgeropoulos, V. Goulas **Int J Polym Anal Ch**, 2008, 13, 108–118
- “Nanohybrids based on polymeric ionic liquid prepared from functionalized MWCNTs by modification of anionically synthesized poly(4-vinylpyridine)”, Katsigiannopoulos D., Grana E., Avgeropoulos A., Carrasco P. M., García I., Odriozola I., Diamanti E., Gournis D. **J Pol Sci Part A: Pol Chem**, 2012, 50, 1181-1186
- “Synthesis and molecular characterization of polythiophene and polystyrene copolymers: Simultaneous preparation of diblock and miktoarm copolymers”, Grana, E.,

Katsigiannopoulos, D.; Karantzalis, A.E.; Baikousi, M.; Avgeropoulos, A.; **European Polymer Journal**, **2013** 5, 1089.

- “*PI-b-PMMA diblock copolymers: nanostructure development in thin films and nanostructuring of thermosetting epoxy systems*”, Barandiaran, I.; Katsigiannopoulos, D.; Grana, E.; Avgeropoulos, A.; Eceiza, A.; Kortaberria, G.; **Colloid and Polymer Science**, **2013**, 1, DOI: 10.1007/s00396-013-2961-6.
- “*Structural and optical properties of polystyrene-b-polythiophene (PS-b-PT) systems doped with fullerenes (C60) by altering temperature, solvent and dopant concentration*”, Politakos, Nikolaos; Grana, Eftychia; Zalakain, Inaki; Katsigiannopoulos, Dimitrios; Eceiza, Arantxa; Cortaberria, Galder; Avgeropoulos, Apostolos; submitted **Polymer International** (under review).

Παράλληλα βρίσκονται στη διαδικασία της υποβολής οι ακόλουθες επιστημονικές εργασίες:

- “Synthesis, Characterization and Properties of Composite Materials Consisting of MWCNTs and Different Anionically Synthesized Homopolymers and diblock copolymers Through The ‘Grafting To’ Procedure”, Katsigiannopoulos D., Grana E., Avgeropoulos A. et al under preparation
- “Synthesis, Characterization and Properties of Composite Materials Consisting of Industrial Scale Prepared MWCNTs onto PS-b-PI Copolymers Through the ‘Grafting To’ Approach”, Katsigiannopoulos D., Grana E., Avgeropoulos A., Zafeiropoulos N. et al under preparation
- “Synthesis, Characterization and Properties of Hydroxyl Functionalized Diblock Copolymers Grafted on Chemically Modified Graphene oxide (PS-b-PI-g-CMGs), Through Esterification Reactions”, Katsigiannopoulos D., Grana E., Avgeropoulos A., Zafeiropoulos N. et al under preparation

Συνέδρια

Συμμετοχή με Αναρτημένες Εργασίες

- 9th Hellenic Polymer Society Symposium (polymers 2012), Thessaloniki, Greece, 29 November-2 December 2012. Poster Title: ‘Polymers Grafted on Multi Wall Carbon Nanotubes’, Katsigiannopoulos, D.; Grana, E.; Thomas, E. L.; Avgeropoulos A.
- 8th Hellenic Polymer Society Symposium (H-POL8), Hersonissos, Crete, Greece, 24-29 October 2010. Poster Title: ‘Polymers Grafted on Multi Wall Carbon Nanotubes’, Katsigiannopoulos, D.; Grana, E.; Thomas, E. L.; Zafeiropoulos, N.; Avgeropoulos A.
- 7th Hellenic Polymer Society Symposium (POLYCONF7), Ioannina, Greece, 28 September–

1 October 2008. Poster Title: ‘Thiophene Conducting Copolymers’, Grana E., Goulas V., Makris T., Katsigiannopoulos D., Skouras E., Pomonis P., Avgeropoulos A.

- 5th International Conference on Nanosciences and Nanotechnologies (NN08), Thessaloniki, Greece, 14-16 July 2008. Poster Title: ‘Thiophene Conducting Copolymers’, Grana E., Goulas V., Makris T., Katsigiannopoulos D., Skouras E., Pomonis P., Avgeropoulos A.
- 20th International Symposium on Polymer Analysis and Characterization (ISPAC2007), Agios Nikolaos, Crete, 1-3 October 2007. Poster Title: ‘Thiophene Conducting Copolymers’, Grana E., Katsigiannopoulos D., Avgeropoulos A.

Παρακολούθηση Συνεδρίων

- 26th Hellenic Conference on Solid State Physics and Materials Science, Ioannina, Greece, 26-29 September 2010
- Workshop of Hellenic Ceramic Company on “Electroceramics and Their Applications”, Ioannina, Greece, 29 September 2010
- Workshop on ‘Non-Destructive Techniques – A Tool For The Quality Testing of Constructions’, Ioannina, 12 December 2008
- 1st Workshop on ‘Initiation on Academic and Industrial Research’, Ioannina, Greece, 27 March 2008
- 5th Hellenic Symposium of Porous Materials, Thessaloniki, Greece, 1-2 November 2007

Θερινά Σχολεία – Σεμινάρια

- “Techniques for Polymers’ Analysis and Characterization” Agios Nikolaos, Crete, Greece, 30 September 2007